



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

DEPARTAMENTO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURO

Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro



Estudo e Caracterização de Porcelanas Orientais

Mathilda A. G. Larsson

Outubro 2008

Orientação: Prof. Doutor João Pedro Veiga

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

Estudo e Caracterização de Porcelana Orientais

Mathilda Amélia Gonçalves Larsson

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro.

Área de especialização – Cerâmica

Orientação: Professor Doutor João Pedro Veiga (FCT-UNL)

Lisboa
Outubro 2008

Agradecimentos

Gostaria de deixar aqui expressos os seguintes agradecimentos a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram neste trabalho.

Em primeiro lugar ao meu orientador Prof. Doutor João Pedro Veiga, pelo enorme apoio, motivação, ajuda e boa disposição, mesmo nos momentos de maior desespero.

Ao Dr. Artur Corte-Real e ao Núcleo Arqueológico de Santa Clara-a-Velha, pelo apoio, disponibilidade e pela cedência das peças para a realização deste estudo.

À Dr^a Maria Antónia Pinto Matos, pela disponibilidade e ajuda na escolha e na classificação das peças analisadas.

À Dr^a Maria José Oliveira, do Instituto dos Museus e da Conservação (IMC), por ter possibilitado e realizado as análises de μ -XRD.

Ao Doutor Nuno Leal, do Centro de Investigação em Ciências e Engenharia Geológica da FCT-UNL, pela disponibilidade e pela possibilidade de realização das análises por MEV-DE.

À Dr^a Augusta Lima, pelas análises do SEM, pela ajuda e orientação durante o trabalho experimental e todo o relatório.

À Doutora Solange Muralha, pela ajuda, ensinamento e apoio prestados nas análises de microscopia Raman, realizadas no Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

À Dr^a. Andreia Ruivo, pela ajuda com o forno na produção do vidro referência padrão.

À minha cara amiga Dr^a Filipa Lopes, por todas as pequenas ajudas durante o trabalho experimental e a grande ajuda e colaboração no final do trabalho.

Ao Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia (UNL).

À minha família pela ajuda e pelo apoio durante estes meses de trabalho.

Estudo e Caracterização de Porcelanas Orientais

Mathilda Amélia Gonçalves Larsson

Resumo

Neste estudo pretendeu-se caracterizar um conjunto de fragmentos de porcelana chinesa provenientes do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, em Coimbra, com especial ênfase em técnicas de caracterização e ensaio não destrutivas.

Almeja-se não só a caracterização, mas também compreender a potencialidade das diversas técnicas utilizadas para a caracterização microscópica, química e mineralógica da porcelana.

A caracterização dos fragmentos de porcelana, com base num fundamento analítico, é importante para a classificação das peças, quer a nível de datação e proveniência, quer para o conhecimento da tecnologia de produção. Um exemplo foi o despiste de dois fragmentos de peças inicialmente classificados de origem japonesa.

Procedeu-se ao estudo comparativo dos pigmentos azuis, verificando-se diferenças na composição química determinada por FRX, o que leva a crer que tenham sido utilizadas matérias-primas diferentes, misturas de pigmentos ou e até mesmo diversas composições para obter diferentes tonalidades de azul. Não foi possível atribuir as dissemelhanças encontradas aos diversos centros de produção e épocas de manufactura devido ao reduzido número de amostras analisado e às diferentes características.

A análise por μ -Raman permitiu identificar as fases presentes nos diversos vidrados e os compostos colorantes nos vidrados e nos esmaltes. Na cor azul foi possível identificar o aluminato de cobalto.

Study and Characterization of Oriental Porcelains

Mathilda Amélia Gonçalves Larsson

Abstract

In the present study we intended to characterize shards of Chinese Porcelain from the Monastery of Santa Clara-a-Velha in Coimbra with emphasis to nondestructive techniques. The aim was not only the characterization but also to understand the potential of these techniques to microscopically, chemically and mineralogically characterize the porcelain.

The analytical chemical characterization of Chinese porcelain is of utmost importance for the classification of the pieces, in terms of period of manufacture, origin and also to understand the production techniques. The example is the two shards initially classified as of Japanese origin.

The comparative study for the underglaze blue pigment showed differences in the chemical composition, indicating the use of different raw-materials, different pigment mixtures or even diversified chemical compositions, in order to obtain different blue tonalities.

In view of the reduced number of shards available for the study it was not possible to attribute differences found to the periods of manufacture or production centers active in the region at the time.

The analysis by Raman spectroscopy allowed for the identification of phases present in the glazes and enamels, namely cobalt aluminate in the blue colour.

ÍNDICE

1. Introdução	8
1.1 Contexto histórico	8
1.2 Breve descrição dos fragmentos	9
1.3 Material - porcelana, vidrados e pigmentos	10
2. Parte Experimental	12
2.1 Preparação dos fragmentos e recolha das amostras	12
2.2 Análise microscópica	12
2.2.1 Microscopia Óptica (MO)	12
2.2.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV-DE)	12
2.3 Análise química	13
2.3.1 Espectrometria de μ -Fluorescência de Raios X dispersiva em energias (μ -FRX-DE)	13
2.4 Análise mineralógica	14
2.4.1 Micro Difracção de Raios X (μ -DRX)	14
2.4.2 Microscopia Raman	14
3. Apresentação e Discussão dos Resultados	16
3.1 Análise microscópica	16
3.1.1 Microscopia Óptica	16
3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento	17
3.2 Análise química	18
3.2.1 Espectrometria de μ -Fluorescência de Raios X dispersiva em energias	18
3.3 Análise mineralógica	25
3.3.1 Micro Difracção de Raios X	25
3.3.2 Microscopia Raman	25
4. Conclusão	28
5. Bibliografia	30
 Anexos	
Anexo I – Descrição dos fragmentos	33
Anexo II – Procedimento da montagem de amostras em resina	38
Anexo III – Tabela com composição dos padrões e do vidro referência	39
Anexo VI – Preparação do vidro de referência	40

Anexo V – Tabela com o resultado da análise por FRX-DCO do vidro referência	41
Anexo VI – Quadro com composição dos vidrados e do pigmento azul	42
Anexo VII – Espectros de μ-FRX-DE dos esmaltes	46

Figuras

Figura 1.1 Mosteiro de Santa Clara-a-Velha	9
Figura 1.2 Fotografias dos fragmentos	10
Figura 3.1 Amostras dos fragmentos de porcelana observadas por microscopia óptico	16
Figura 3.2 Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da amostra SCVP 10	18
Figura 3.3 Espectros de MEV-DE	18
Figura 3.4 Espectro de μ -FRX-DE	19
Figura 3.5 Imagem tirada pela câmara do FRX-DE	20
Figura 3.6 Gráfico com a percentagem relativa óxidos de Co-Fe-Mn	21
Figura 3.7 Gráfico relativo à zona azul clara com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de a) Mn/K e Co/K; b) Fe/K e Mn/K.	22
Figura 3.8 Gráfico relativo à zona azul escura com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de a) Mn/K e Co/K; b) Fe/K e Mn/K.	22
Figura 3.9 Gráfico com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de Fe/K e Co/K : a) Azul claro; b) Azul escuro	23
Figura 3.10 Espectro de FRX-DE (Energia/ keV e Intensidade em unidades arbitrárias) da peça SCVP8 na zona com decoração a dourado	24
Figura 3.11 Difractograma da peça SCVP11 e fotográfica da zona analisada. No gráfico estão assinalados a vermelho os picos referentes ao quartzo (Q) e os picos da mulite a azul (M).	25
Figura 3.12 Espectro de μ -Raman (λ =532 nm) da peça SCP2 (50x) e da peça SCVP6 (100x. a) Espectro de μ -Raman (50x, λ =532 nm) da peças SCVP7 ,11 e 12. b)	26
Figura 3.13 Espectro do esmalte vermelho da peça SCVP8 a) e espectro do esmalte verde da peça SCVP6 b)	27


Tabelas

Tabela 1.1 Período de manufactura e tipologia decoração	10
Tabela 2.1 Técnicas analíticas utilizadas em cada um dos fragmentos estudados	15

Divulgação do Trabalho

A presente dissertação de mestrado foi submetida sob a forma de painel e artigo na conferência Geoarchaeology and Archaeomineralogy, Impact of Earth Sciences in the Study of Material Culture, Sofia, 29-30 October 2008:

- Larsson, M., Veiga, J. P. - Ming porcelain from the Santa Clara-a-velha Monastery in Coimbra, Portugal. First results using a portable μ -EDXRF spectrometer. Geoarchaeology and Archaeomineralogy, Impact of Earth Sciences in the Study of Material Culture, Sofia, October 2008.



FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

MING PORCELAIN FROM THE SANTA CLARA-A-VELHA MONASTERY IN COIMBRA, PORTUGAL - FIRST RESULTS USING A PORTABLE μ -EDXRF SPECTROMETER

Mathilda Larsson ¹, João Pedro Veiga ²

¹ Geology and Petrology Department, Faculty of Sciences and Technology, Nova University of Lisbon, Campus de Lisboa, 1649-016, Portugal

² CERHAT (C3), Materials Science Department, Faculty of Science and Technology, Nova University of Lisbon, Campus de Lisboa, 1649-016, Portugal

Introduction




Fig. 1 - Photographs of 12 samples SCVP 1 to 12 (blue photographs are in the same order).

The materials for the present study were provided by the Santa Clara-a-Velha Monastery in Coimbra. Twelve shards with different characteristics and manufacture periods (Fig. 1) mainly belonging to the Ming dynasty were analysed by shards μ -EDXRF was applied. The pieces probably date from the Zhengde reign (1506-1521), Jiajing (1522-1566) and Wanli (1573-1619) reigns. Ten of them are typically Chinese, but two are slightly different from the rest of the shards, possibly of a different origin.

Experimental

Since a quantitative result of these archaeological porcelains would presume a destructive analysis, a μ -EDXRF approach was followed based in peak area ratios of selected elements (Fig. 2). This methodology has legitimacy for μ -EDXRF process and is valid for comparison effects of its chemical constitution. The use of element ratios will also contribute to the XRF spectra from the glaze layer since the variability of results is mainly due to the pigment (Yu and Miao 1999, Wop et al. 2007).

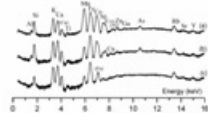


Fig. 2 - μ -EDXRF spectra collected at 27 keV from Ming porcelain fragments SCVP 1 (a) dark blue (b) light blue (c) plain. The scale is arbitrary units, used for scale. The scale for the dark blue glaze is 100, for the light blue glaze is 10, and for the plain glaze is 1.

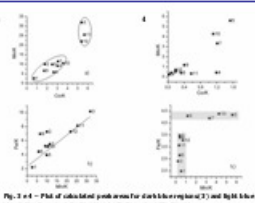


Fig. 3 and 4 - Plot of calculated parameters for dark blue (Fig. 3) and light blue (Fig. 4) glazes. The x-axis is Fe/Cr ratio and the y-axis is Mn/Fe ratio.

The glazes, pigments and pastes were analysed. The analysis was done by comparison of the ratios Mn/Fe, Fe/Cr and Co/K (Fig. 3 and 4). The results might indicate the use of different cobalt pigments, one richer in iron and other richer in Mn. Also the light and dark blue areas did not show the same proportion in the studied ratios, which might indicate different compositions in the pigments. Concerning the two slightly different shards the obtained results were not conclusive.

Final remark

This study anticipates the beginning to understand the provenance of the exposed pieces from China during the Ming dynasty to Portugal. Further characterization will be done to better understanding of their production as well as commercial bonds.

References

Wang, C. 1994. Source of cobalt pigment used on Yuan blue and white porcelain wares, *Oriental Art*, London, vol. 60, 1, Spring 1994, 14-16.

Wop, R., Wang, C. S., Mao, Z. W., Huang, Y. Y. and Pollard, A. H. 2007. The chemical composition of blue pigment on Chinese blue and white porcelain of the Yuan and Ming Dynasties. *ACI 1271-1694*, 49, 1, 101-115.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Dr. João Pedro Veiga, coordinator of the project of investigation and characterization of the Santa Clara-a-Velha Monastery and surrounding grounds, IPPAR, for the availability of the porcelain shards for analysis. Dr. Maria João Veiga, Petro de Matosinhos, The National Museum of Ancient Art (MNAA), for the use of the μ -EDXRF spectrometer. The authors also wish to acknowledge the support of the project of investigation and characterization of the Santa Clara-a-Velha Monastery and surrounding grounds, IPPAR, for the availability of the porcelain shards for analysis.

1. Introdução

1.1 Contexto histórico

A Porcelana surgiu na China e tornou-se num material muito apreciado, devido às suas características estéticas e mecânicas ^[1-3]. Os objectos de porcelana não foram apenas considerados preciosos na China, mas também no resto do mundo, tendo sido exportados em larga escala, primeiro para o Oriente e mais tarde para o Ocidente.

Os Portugueses tiveram um papel fundamental no início da importação da porcelana para a Europa^[1], uma vez que antes do contacto marítimo com o Oriente chegou apenas uma pequena quantidade de porcelana à Europa, através da Rota de Seda utilizada neste período^[1].

O interesse pela porcelana Chinesa em Portugal, tal como no resto do mundo, é notório através da sua presença em grande parte dos acervos de museus e de colecções.

Neste estudo utilizaram-se fragmentos pertencentes ao acervo do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha. Este possui um vasto e variado conjunto de tipologias de objectos, sendo os artefactos cerâmicos os mais numerosos encontrados nas escavações, como é comum, devido à sua elevada resistência mecânica e grande inércia química, mesmo quando presentes em meios bastante adversos^[4,5].

O espólio engloba cerca de 7000 fragmentos de porcelana Chinesa, dos quais já foram reconstruídas parcialmente cerca de 360 peças datadas do século XVI e XVII, constituindo um importante testemunho do período inicial do comércio desenvolvido pelos portugueses com o Oriente^[5].

O Mosteiro de Santa Clara-a-Velha foi construído em 1314, no local onde tinha sido fundado por D. Mor Dias, em 1283, o primitivo núcleo de Monjas Clarissas. Situa-se na margem esquerda do rio Mondego em frente à cidade de Coimbra^[5,6]. A proximidade do rio Mondego desde cedo se mostrou um problema devido a cheias regulares o que levou à transferência da comunidade religiosa para o Mosteiro de Santa Clara-a-Nova e ao abandono do antigo mosteiro, em 1677^[4,5]. O facto de haver um período limitado durante o qual o mosteiro foi utilizado, possibilita uma datação bastante precisa das peças encontradas, um factor importante para um estudo desta natureza.

Os portugueses chegaram à China em 1513, embora as primeiras trocas comerciais tenham ocorrido mais tarde^[7,8]. As primeiras expedições não correram, por vezes, da melhor forma, sendo os portugueses expulsos do território.

Apesar das hostilidades iniciais, depois de 1549 os portugueses enviavam anualmente missões comerciais e, em 1557, estabeleceram com a corte Ming um tratado comercial que estabeleceria em Macau o primeiro entreposto europeu na China^[8]. As

principais exportações da China eram constituídas por seda e porcelana, estimando-se que a Companhia das Índias Orientais tenha transportado aproximadamente 6 milhões de itens de porcelana da China para a Europa entre os anos de 1602 e 1682 ^[8].

A datação das porcelanas de SCV coincide aproximadamente com este período e são o importante testemunho destas primeiras transacções comerciais com a Europa efectuadas pelos portugueses.



Fig. 1.1 – Mosteiro de Santa Clara-a-Velha.

1.2 Breve descrição dos fragmentos

Do vasto espólio do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha foram disponibilizados 12 fragmentos (Figura 1.2) que pertencem ao período que se estende do início do séc. XVI ao primeiro do quartel do século XVII, correspondente aos reinados Zhengde (1506-1521), Jiajing (1522-1566) e Wanli (1575-1619).

Os fragmentos, tal como a maioria das peças encontradas em SCV, como se pode observar na figura 1.2, são decorados a azul sob o vidrado, com excepção de uma. Três peças são decoradas com esmaltes: dois são exemplares de *kinrande*, que significa brocado de ouro, peças de exportação destinadas ao mercado japonês ^[9,10], e uma outra policroma ^[11]. Os exemplares *kinrande* caracterizam-se por ter o exterior monocromático ^[9,10], neste caso revestido por um vidrado verde, SCVP6, e outro vermelho, SCVP8. O fragmento SCVP7 apresenta na parte exterior decoração policroma sobre o vidrado; este tipo de decoração adquire mais tardiamente o nome de *Wucui*, que significa “5 cores” ^[10]. Os fragmentos SCVP9 e 10 são denominados *Kraakporcelain*, uma tipologia de porcelana chinesa que se pensa ter começado a ser produzida no final do reinado Jiajing e que foi exportada em grande escala para a Europa durante o reinado Wanli ^[8]. Foram também seleccionados dois fragmentos, SCVP11 e 12, que apresentam características morfológicas ligeiramente diferentes, como a base sem pé.

Uma breve descrição das peças é apresentada na tabela 1.1. A descrição detalhada de cada peça é apresentada no Anexo I.

Quanto ao estado de conservação das peças podemos observar que os fragmentos se encontram em bom estado de conservação no que concerne a sinais de deterioração química. Os fragmentos apresentam vidrados brilhantes e transparentes (encontrando-se a superfície por vezes riscada), mostrando a elevada resistência química característica das porcelanas, sendo o seu principal factor de fragilidade a resistência mecânica ^[12,13].

Tabela 1.1 – Fragmentos analisados

A - azul sob o vidrado; P – policroma; V – vidrado; C - corpo cerâmico; PA - pigmento azul sob o vidrado; e E - esmaltes.

Amostra	Século / Reinado	Deco.	Zona Analisada			
			V	C	PA	E
SCVP1	Início XVI	A	•	•	•	
SCVP2	Início XVI	A	•	•	•	
SCVP3	Wanli	A	•	•	•	
SCVP4	Jiajing	A	•	•	•	
SCVP5	Jiajing	A	•	•	•	
SCVP6	Jiajing	A/P	•	•	•	•
SCVP7	Jiajing	A/P	•	•	•	•
SCVP8	Jiajing	P	•	•		•
SCVP9	Wanli	A	•	•	•	
SCVP10	Wanli	A	•	•	•	
SCVP11	Indeterm.	A	•	•	•	
SCVP12	Indeterm.	A	•	•	•	

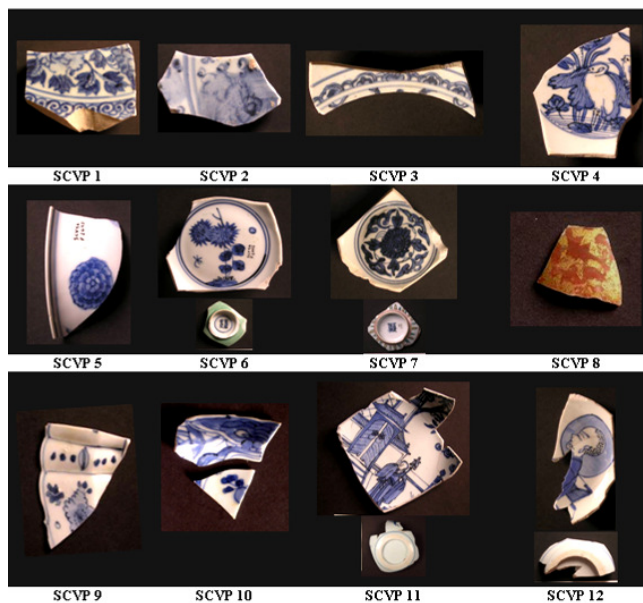


Figura 1.2 - Fotografias dos fragmentos com a respectiva numeração atribuída (SCVP - Santa Clara-a-Velha, porcelana).

1.3 Material - porcelana, vidrados e pigmentos

A definição actual de cerâmica engloba a classe de produtos feitos de materiais inorgânicos não-metálicos, sujeitos a altas temperaturas durante uma determinada fase do seu fabrico ^[14]. A porcelana é um tipo de cerâmica que se caracteriza por um corpo branco, denso, translúcido e parcialmente vitrificado. Existem diversos tipos de porcelana, mas no presente estudo interessa-nos, essencialmente, a porcelana dura ou *porcelana verdadeira*, que é feita de caulino, feldspato potássico (fundente) e quartzo (endurecedor do corpo), cozida a temperaturas elevadas (cerca de 1200-1400°C) razão pela qual o corpo é vitrificado, apresentando fractura concoidal ^[12,15].

A microestrutura da porcelana caracteriza-se pela presença de fases cristalinas, onde se podem distinguir os contornos das partículas mais refractárias, envolvidas por uma

matriz vítrea que as liga. Verifica-se também a presença de poros e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. A microestrutura é influenciada pela temperatura de cozimento, pelas dimensões das partículas e pela natureza das matérias-primas, ou seja, a sua composição química. As principais fases da porcelana dura são o quartzo, a mulite e a fase vítrea ^[15,16].

O vidrado é um revestimento vítreo, colorido ou incolor, transparente ou opaco, que é aplicado sobre o corpo cerâmico em *chacota*, que no caso da porcelana se chama *biscuit*. O vidrado é aplicado por razões utilitárias, aumentando a resistência mecânica e a impermeabilidade, e também por razões estéticas, permitindo alterar a textura, a cor e o brilho da superfície ^[12,15].

Os principais componentes de um vidrado são similares aos de um vidro: *materiais formadores da rede vítrea*, principalmente sílica; *fundentes*, tais como óxidos de sódio, potássio e/ou chumbo; e *estabilizadores*, sobretudo alumina (Al_2O_3) ^[15].

As diferentes cores no vidro e nos esmaltes são, geralmente, obtidas através da adição de óxidos de metais de transição (tais como Fe, Mn, Cu, Cr e Co). Cada óxido é responsável pelo aparecimento de determinada cor, a qual depende da composição do vidrado em que está inserido, da temperatura de cozedura, da atmosfera de cozedura e da dimensão das partículas. A cor pode aparecer de diferentes formas: dissolução do pigmento na matriz vítrea, precipitação de uma nova fase na matriz vítrea, ou ainda, pela dispersão de um composto no vidrado ^[15].

No caso das cores aplicadas sob o vidrado utilizam-se óxidos ou uma mistura de óxidos com fundentes para uma melhor aderência ao corpo cerâmico. As cores sob o vidrado aplicado nas porcelanas chinesas, são apenas cores de alta temperatura, como o azul-cobalto e o vermelho de cobre ^[18,19].

2. Parte Experimental

2.1 Preparação dos fragmentos e recolha das amostras

Os fragmentos analisados foram sujeitos a uma limpeza com água destilada e detergente não-iónico (Triton XL-SON), para evitar possíveis contaminações.

Foram recolhidas pequenas amostras (cerca 1x1 mm) dos fragmentos, as quais foram serradas com fio metálico revestido a diamante. As amostras recolhidas foram submetidas a limpeza por ultra-sons, para evitar contaminações do fio de diamante e, posteriormente, colocadas numa estufa a 80 °C, durante 15 horas.

As amostras a analisar no MEV foram montadas em resina (pasta de fixação Technovit 2000 LC, resina Technovit 2000 e verniz Technovit 2000) e, posteriormente, polidas com lixas Micromesh (Anexo II - Montagem em resina). O revestimento condutor para análise foi efectuado a ouro.

2.2 Análise Microscópica

2.2.1 Microscopia óptica (MO)

A observação ao microscópio óptico (Zeiss, Axioplan 2 Imaging) equipado com uma câmara digital (Nikon DXM1200F) foi realizada no Departamento de Conservação e Restauro. A observação é efectuada tal-qual, sendo um método completamente não destrutivo. As ampliações atingidas foram desde 5 a 50x, permitindo um exame detalhado das superfícies a analisar por outras técnicas.

2.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (MEV-DE)

A Microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de raios-X em dispersão de energias (MEV-DE) foi efectuada no Centro de Investigação em Ciências e Engenharia Geológica (FCT-UNL). O aparelho utilizado foi um microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM - T330A, com análise química, pontual e de área, por espectrometria de raios-X com sistema de dispersão em energia. As condições de análise foram de 20 kV, com uma intensidade de corrente a 6 A. A resolução é 4,5 nm (Secondary electron images (SEI) = 30 kV e Working Distance (WD) = 8mm).

A microscopia electrónica de varrimento permite uma análise morfológica e química, multielementar ($Z \geq 11$), pontual e, ainda, o mapeamento da superfície através de associações elementares. A relação entre a imagem obtida no MEV expressa uma relação

com o número atómico (Z) dos elementos presentes na amostra: zonas mais escuras correspondem a elementos mais leves e as mais claras correspondem a elementos mais pesados.

2.3 Análise química

2.3.1 Espectrómetro de micro-fluorescência de raios-X dispersivo em energias (μ -FRX-DE)

O espectrómetro portátil ARTAX está equipado com uma ampola de molibdénio, de potencial máximo de 50 kV, intensidade máxima de corrente de 0,6 mA e potência máxima de 30 Watt. Possui um detector de estado sólido (Si) com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV e o diâmetro do feixe incidente na amostra é aproximadamente 70 μ m, sendo uma análise não destrutiva.

Uma câmara de vídeo e um laser de díodo vermelho permitem a selecção da área a analisar e fixar a distância correcta do detector à superfície. As imagens e o tratamento dos espectros obtidos são efectuados por meio de um computador acoplado ao equipamento, através do programa *ArtTAX Control Software* [20].

Os objectos podem ser analisados numa atmosfera de hélio, de modo a melhorar a detecção dos elementos mais leves. Embora as especificações do aparelho o indiquem, não se detectam todos os elementos compreendidos entre o sódio e o urânio, não sendo possível analisar o sódio e o magnésio nestas amostras, elementos fundamentais na composição das cerâmicas, sendo o alumínio o elemento mais leve detectado.

Para a análise semi-quantitativa procedeu-se à desconvolução dos espectros com o programa WinAxil [21] e à quantificação com o programa Winfund [22], utilizando o método dos parâmetros fundamentais. A calibração foi realizada com dois padrões para a análise do vidro e do pigmento (Corning Museum of Glass, CMOG D; Society of Glass Technology, SGT 5). A quantificação do valor das áreas dos picos de diagnose, para análise química semi-quantitativa, foi obtida pela desconvolução dos espectros, também com o programa WinAxil. Estimou-se a incerteza dos valores calculados na quantificação dos vidrados e do pigmento com os padrões CMOG D e SGT 5, analisando os outros dois padrões (CMOG B e SGT 7). Determinou-se que a exactidão do método foi inferior a 10% para os elementos maioritários ($\geq 1\%$) e a 15% para elementos minoritários ($< 1\%$) [23].

Preparação do vidro de referência

Devido ao facto de os padrões disponíveis na FCT-UNL, terem valores muito baixos em alumina (valores apresentados no Anexo III), optou-se por preparar um vidro referência, com uma composição semelhante à chacota das amostras analisadas. O procedimento está apresentado no Anexo IV. A escolha da composição do vidro referência foi baseada em estudos publicado sobre porcelana chinesa ^[24-27], tendo sido analisado por um espectrómetro de fluorescência de raios X com dispersão em comprimentos de onda (FRX-DCO) PANalytical AXIOS 4.0KW, no Departamento de Ciências dos Materiais da FCT-UNL. Os resultados da análise estão no Anexo V.

2.4 Análise mineralógica

2.4.1 Micro Difracção de Raios X (μ -DRX)

A micro difracção de raios X foi realizada num difractómetro Bruker AXS, D8 Discovery μ -XRD, no Instituto dos Museus e da Conservação (IMC). O aparelho possui uma ampola de cobre (radiação Cu K α), um colimador de 1 mm e um detector Gadds em que o diâmetro de feixe incidente na amostra é aproximadamente 70 μ m. As condições experimentais de utilização foram de 40 kV e intensidade máxima de corrente de 40 mA.

É um método não destrutivo que possibilita a análise de objectos, dentro de determinadas dimensões, sem necessitar da recolha de amostras e permite uma análise pontual. Foram analisados dois fragmentos, o SCVP1 e o SCVP11, o primeiro de origem chinesa e último incluído nos fragmentos de origem não determinada.

Os difractogramas foram interpretados com auxílio da biblioteca de espectros do programa DIFFRAC^{plus} EVA.

2.4.2 Microscopia Raman

A análise por microscopia Raman foi efectuada utilizando um espectrómetro Labram 300 Jobin Yvon, equipado com um laser HeNe de 17 mW a 632,8 nm e um laser de estado sólido de 50 mW a 532 nm. Os espectros são registados em varrimento expandido. O laser é focado com o auxílio de uma objectiva Olympus com ampliação 50x ou 100x. A intensidade do laser que incide na superfície da amostra pode ser variada pelo utilizador através de filtros de densidade neutros (densidades ópticas 0,3; 0,6; 1 e 2).

Tabela 2.1 - Técnicas analíticas utilizadas em cada um dos fragmentos estudados.

Amostra	μ -FRXDE	μ -DRX	μ -Raman	MO	MEV-DE
SCVP1	•		•	•	
SCVP2	•		•	•	
SCVP3	•			•	
SCVP4	•			•	
SCVP5	•		•	•	
SCVP6	•	•	•	•	
SCVP7	•			•	
SCVP8	•		•	•	
SCVP9	•			•	
SCVP10	•		•	•	•
SCVP11	•	•	•	•	
SCVP12	•		•	•	

3. Apresentação e discussão dos resultados

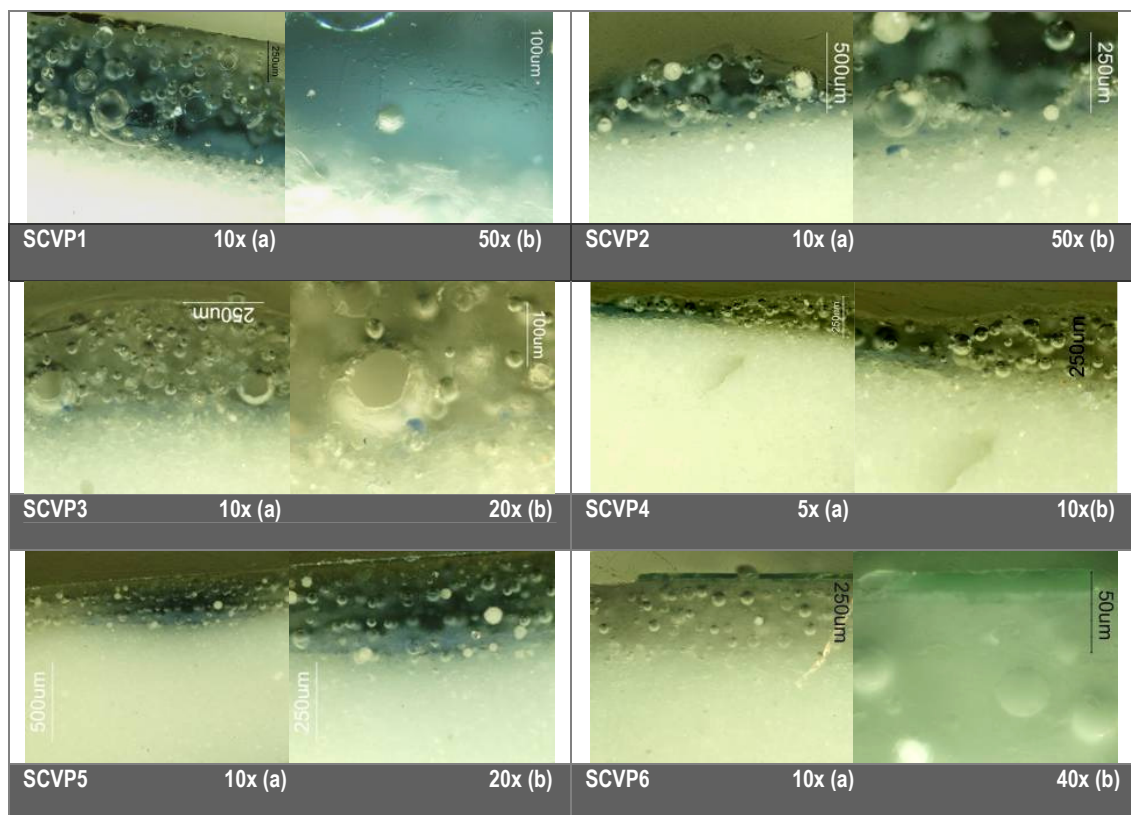
3.1 Análise microscópica

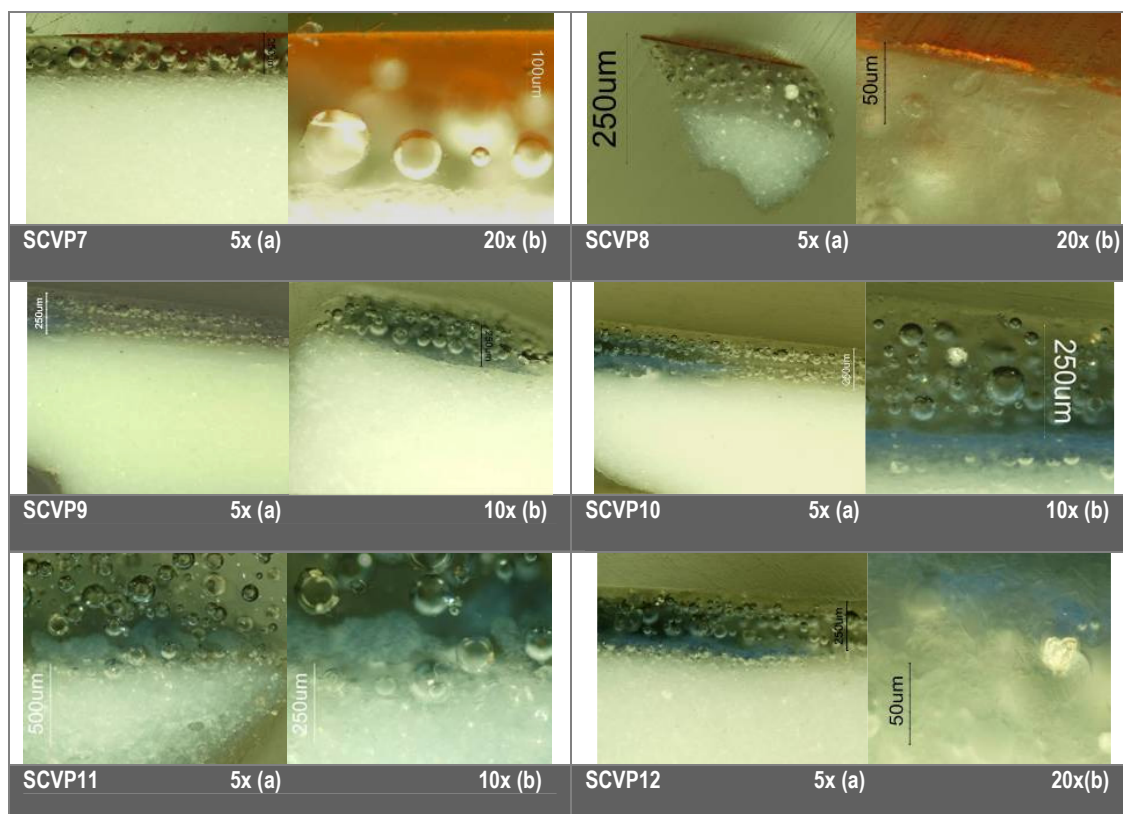
3.1.1 Observação dos fragmentos ao Microscópio Óptico (M0)

No caso das amostras com decoração a azul sob o vidrado, semelhantes entre si, observam-se três camadas distintas: o corpo cerâmico, a camada de pigmento e o vidrado transparente. Contudo notaram-se diferenças relativas à espessura do vidrado e da zona colorida, bem como da intensidade da cor azul. A massa vítrea transparente e o corpo cerâmico apresentam bolhas formadas durante o processo de cozimento.

As amostras SCVP6, 7 e 8 têm uma camada de esmalte sobre o vidrado transparente. Observou-se que a espessura do esmalte é bastante fina relativamente ao vidrado transparente, sendo o vermelho menos espesso que o vidrado verde.

Fig. 3.1 – Amostras dos fragmentos de porcelanas observadas por microscopia óptica, em duas ampliações. As peças decoradas a azul SCVP1-5 e 9-12 mostram a pasta, o pigmento e o vidrado na ampliação menor (a) e um detalhe do pigmento disperso no vidrado na ampliação maior (b). As peças SCVP6-8 decoradas com esmaltes mostram a pasta, o vidrado e o esmalte na ampliação menor (a) e um detalhe da camada de esmalte vermelho sobre o vidrado na ampliação maior (b).





3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV-DE)

As imagens obtidas por MEV permitiram a observação morfológica de uma secção das porcelanas. Foi possível observar uma zona de vidrado com bolhas, tal como já tinha sido visto no MO, e também a presença de vacúolos ou inclusões no corpo cerâmico. As bolhas na massa vítrea apresentam uma forma arredondada enquanto que na pasta apresentam uma forma irregular (fig. 3.2).

Realizaram-se algumas análises por MEV-DE e é apresentado uma imagem e espectro exemplificativo na figura 3.3. O espectro apresentado na figura 3.3b corresponde à análise de uma das inclusões da pasta, tratando-se, de uma fase rica em sílica (possivelmente quartzo). Na análise por DE pode notar-se que a zona analisada apresenta uma concentração elevada de silício (fig.3.3b). O espectro apresentado na figura 3.3a corresponde à análise de uma área da pasta. Os restantes elementos são semelhantes aos que foram detectados por FRX e serão discutidos posteriormente.

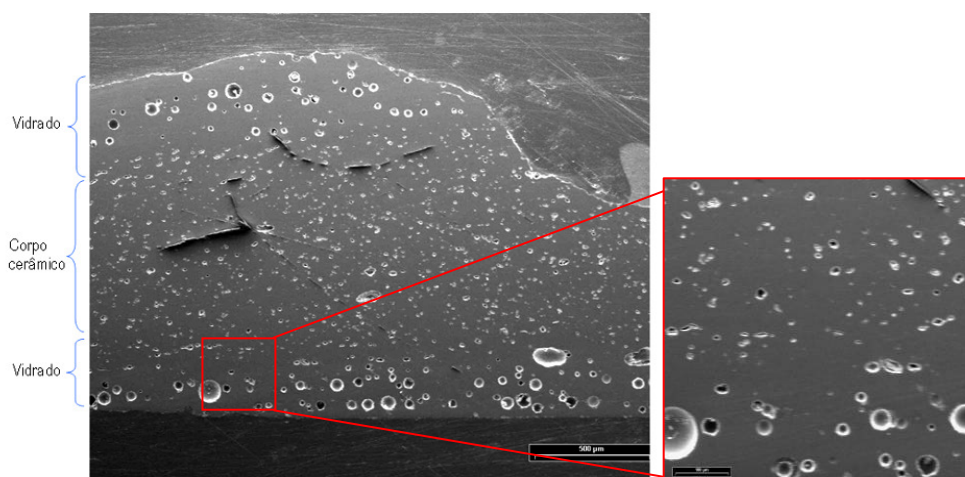


Fig. 3.2 – Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da amostra SCVP 10 em duas ampliações. Na ampliação maior podem-se observar as inclusões claras na pasta.

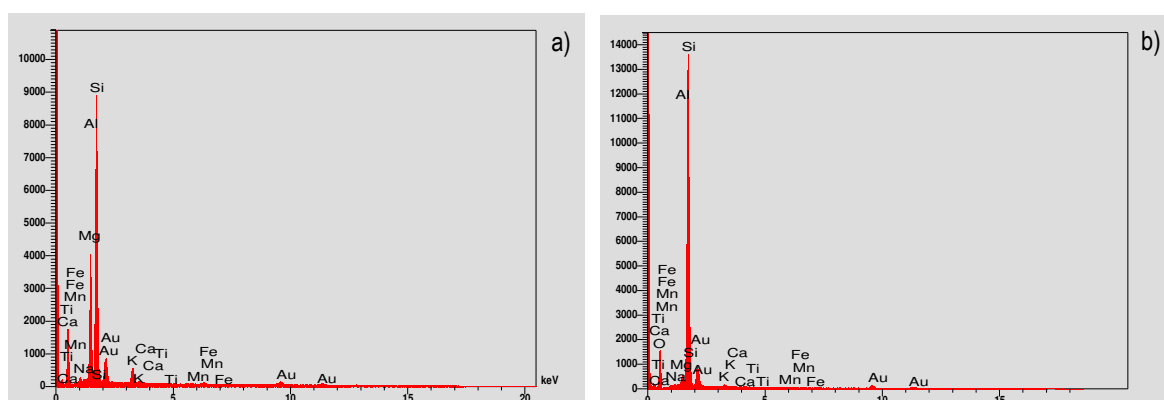


Fig. 3.3 – a) Espectro (MEV-DE) obtido na análise de uma área da pasta. b) Espectro de análise pontual de uma inclusão da pasta.

3.2 Análise química

3.2.1 Espectrometria de micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias

As análises químicas por fluorescência de raios X foram efectuadas sobre diversas áreas dos fragmentos, nomeadamente a pasta, o vidrado e o pigmento azul (claro e escuro). Na figura 5 é apresentado um resultado exemplificativo pertencente ao fragmento SCVP4.

Foram identificados por FRX-DE os elementos maioritários e minoritários presentes nas amostras, verificando-se a presença de Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Rb e Sr. Esta composição está de acordo com a composição dos vidrados e das pastas descritos em outros estudos ^[25,27-30].

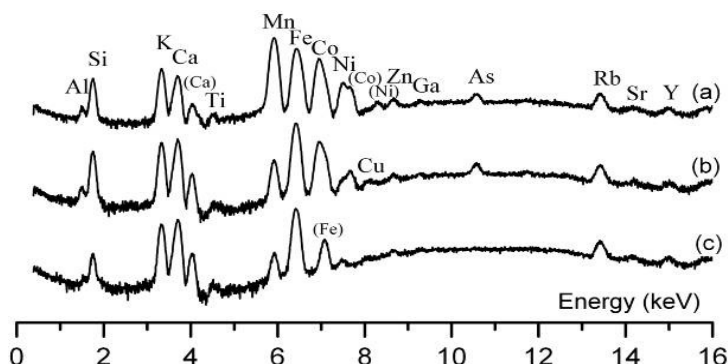


Fig. 3.4 – Espectro de μ -FRX-DE recolhido a 17 keV do fragmento SCVC4: (a) azul escuro; (b) azul claro; (c) vidro. A intensidade em unidades arbitrárias, escala semi-logarítmica. Estão assinaladas as riscas K α para os elementos identificados, tal como as riscas K β (entre parentesis) para os elementos em concentrações mais elevadas, quando considerado relevante.

Vidrado

A análise semi-quantitativa, apresentada no Anexo VI, permitiu concluir que os fragmentos apresentam uma concentração semelhante entre eles. No que se refere aos elementos maioritários do vidro registaram-se valores entre 7 - 12% para a Al_2O_3 , 6 - 12 % para o CaO , 3,5 - 6% para o K_2O , 0,6 - 1.3% para o Fe_3O_2 , 65 e os 77% para o SiO_2 . Os valores mais elevados de sílica e alumina verificaram-se nas amostras SCVP10 e 11. Os valores mais baixos de sílica registaram-se no fragmento SCVP3 e 6, e para alumina em SCVP4 e 7.

Pastas

A análise das pastas por FRX permitiu observar a sua composição. Esta é bastante semelhante à do vidro tendo como elementos maioritários e minoritários Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr e Y. Apresentam uma composição elementar de acordo com o apresentado por outros autores^[19,25-29,34].

Pigmento azul

O pigmento azul presente nas amostras é à base de cobalto. Outros elementos como o arsénio também se podem relacionar directamente com a composição da matéria-prima utilizada para obter o azul, visto que estes dois elementos apenas estão presentes quando analisada a parte azul. O cobalto pode ser obtido sob a forma de sulfatos, arsenetos^[25,31,32] ou óxidos, encontrando-se normalmente associado a metais como o Fe, Ni, Cu, Mn^[25], Pb, In, Sr e Zn^[32,33]. A variação destes elementos na sua composição química pode ser relacionada com diferentes locais de produção, diferentes fornos ou épocas^[25,33].

Segundo diversos estudos publicados por vários autores foi descoberto que o pigmento “azul de cobalto” utilizado na dinastia Ming, anterior à data de 1425, é pobre em

Mn e rico em Fe. A partir desta data começa a ser utilizado um pigmento local, a asbolite, que contem maiores concentrações de Mn ^[25,28-30,34].

No estudo semi-quantitativo dos elementos associados ao cobalto, nomeadamente o arsénio, observou-se uma variação relativamente à sua concentração no vidrado, azul e azul escuro. Nos resultados é evidente que a concentração deste elemento é maior nas zonas azuis escuras e está presente em todas as amostras com excepção da SCVP1 e SCVP5. Da mesma forma, o níquel, apesar de estar igualmente presente no vidrado, tem um aumento significativo nas zonas azuis, especialmente nas zonas mais escuras. Pelo contrário no cobre e no zinco, não se verifica um aumento do valor da concentração no azul escuro, relativamente ao valor do vidrado, o que leva a crer que este esteja associado ao vidrado, e não ao pigmento.

A análise destes elementos permitiu distinguir os fragmentos SCVP1 e SCVP5, os quais não apresentam arsénio na sua composição, dos restantes fragmentos que apresentam o níquel e arsénio associado ao pigmento.

A concentração de cobalto varia devido à diferença de concentração do pigmento nas várias peças e na decoração, tendo sido levado em consideração o facto do pico Co K α estar próximo do pico K β do ferro, ficando ligeiramente sobreposto, mais significativo nos casos em que a concentração de ferro é elevada

Na análise da parte mais escura verificam-se valores de cobalto muito elevados em alguns casos (o cobalto é muito activo como agente cromóforo) formando-se por vezes manchas muito escuras com um certo brilho metálico (fig. 3.5), como se verifica na peça SCVP12, facto que pode resultar da cristalização de óxidos de ferro ou manganês à superfície do vidrado ^[34].

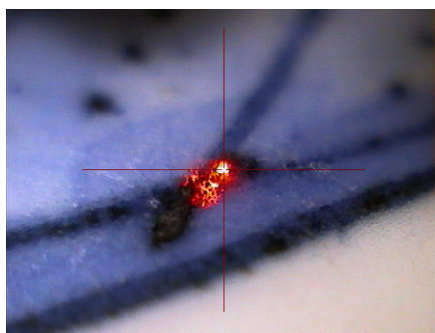


Fig. 3.5 – Imagem tirada pela câmara do FRX-DE, com uma zona de pigmento azul concentrado.

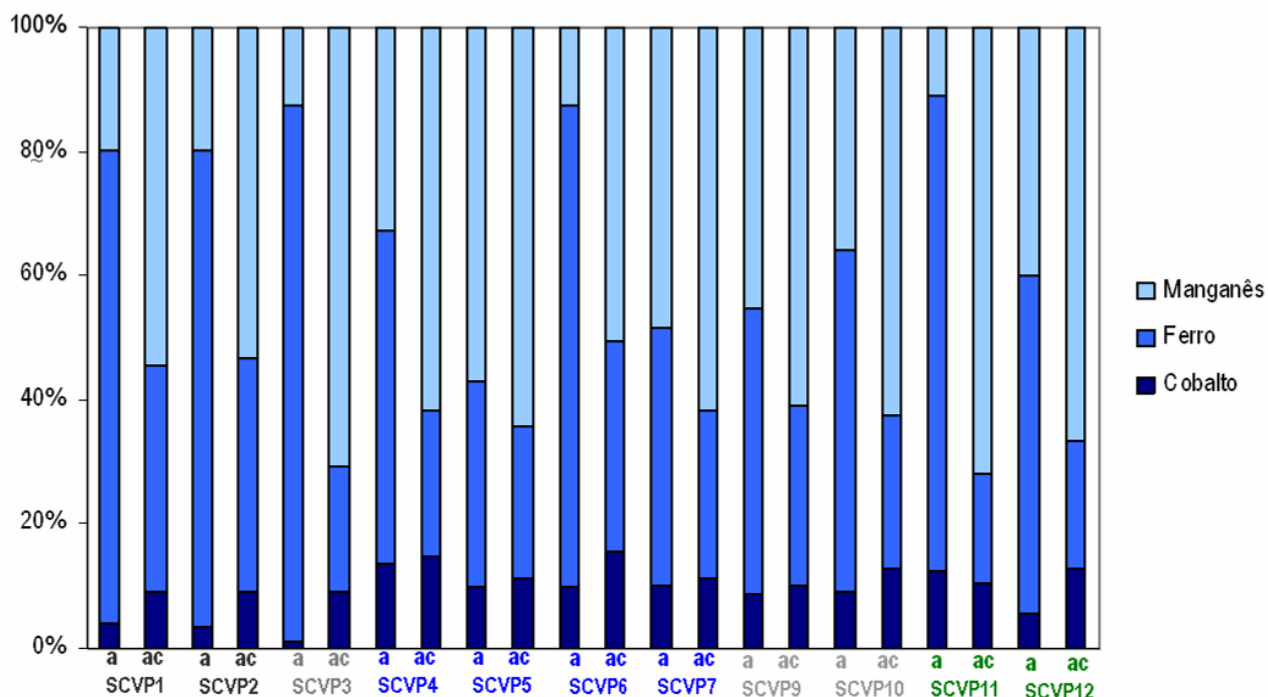


Fig. 3.6 – Gráfico com a percentagem relativa óxidos de Co-Fe-Mn presente nas zonas azuis claras (a) e azuis escuras (ac). As cores representam os diferentes grupos: a preto fragmentos do início do século XVI, a azul os fragmentos Jiajing, cinzento os fragmentos Wanli e verdes os fragmentos que tinham sido classificadas como japoneses.

Procedeu-se ao estudo comparativo para os diversos períodos de manufatura e origem das peças, escolhendo-se o pigmento azul como factor de distinção, uma vez que esta metodologia tem sido utilizada em diversos estudos, com bons resultados^[27,30]. Optou-se por uma aproximação semi-quantitativa para a análise química, com base na razão entre a área de picos obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X de elementos associados ao pigmento, uma vez que uma análise química quantitativa assume-se como análise destrutiva. A utilização de razões para elementos vai também contrabalançar a contribuição da camada de vidrado para o do espectro FRX uma vez que a sua variabilidade resulta principalmente do pigmento^[29,30].

Os óxidos de alumínio, silício, cálcio e potássio são componentes do vidrado. No entanto, outros elementos como o Fe, o Mn, o Ni e o As^[25] estão também associados à composição da matéria-prima utilizada como pigmento. A normalização foi realizada com o potássio, visto este ser um elemento que não está presente no pigmento e tem uma concentração aproximadamente constante em todos os fragmentos analisados (Anexo VI)

Para as áreas azuis a razão Mn vs. Co e Mn vs. Fe parecem indicar diferentes tendências na composição destes elementos no pigmento, indicando, possivelmente, matérias-primas de diferentes origens (fig. 3.7). Podem observar-se duas tendências na composição na fig. 3.7b. Os fragmentos SCVP5, 7, 9 e 10 aparentam ser mais ricos em manganês relativamente à composição do cobalto, quando comparados com a figura 3.7a, enquanto que as restantes amostras parecem ser essencialmente ricas em Fe.

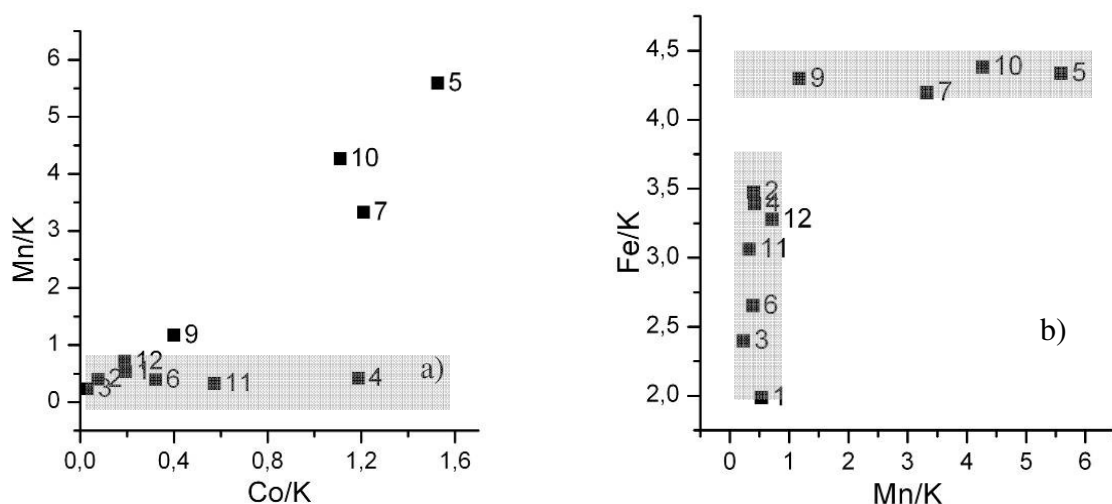


Fig. 3.7 – Gráfico relativo à zona azul clara com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de a) Mn/K e Co/K; b) Fe/K e Mn/K.

Por outro lado, quando se comparam os resultados obtidos nas áreas mais concentradas a razão mostra uma proporção diferente (figura 8). Sugere-se uma separação entre dois grupos, com o destacamento das amostras desconhecidas SCVP3, 11 e 12, com uma maior concentração de Mn e Fe, o que não se verificou nas zonas com o azul menos concentrado (Fig. 3.8b).

Os resultados obtidos nas zonas claras e escuras podem significar o uso de pigmentos diferentes^[34] e uma mistura de ambos nas zonas mais escuras. Outra hipótese que tem sido considerada é a concentração de pigmento nas zonas mais escuras poder depender de reacções durante o processo de cozimento^[26], devido a uma cristalização superficial de compostos de Fe ou Mn, no entanto através da análise por XRD não se verificou a presença de fases cristalinas relacionadas que possam verificar este facto.

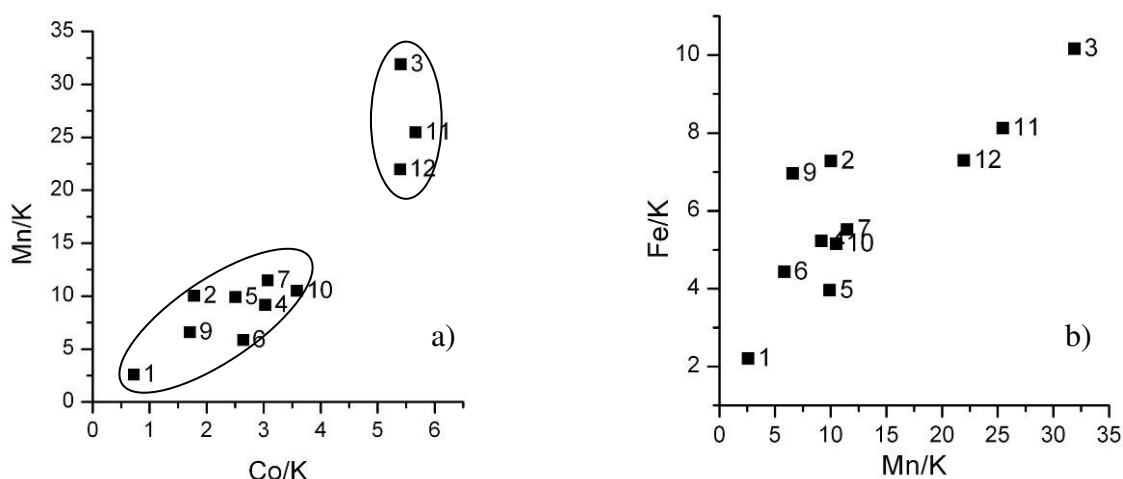


Fig. 3.8 – Gráfico relativo à zona azul escura com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de a) Mn/K e Co/K; b) Fe/K e Mn/K.

Os gráficos com a razão Fe/K vs. Co/K mostram uma dispersão menor nas zonas azuis escuras com um aumento do ferro em relação ao cobalto (fig. 3.9).

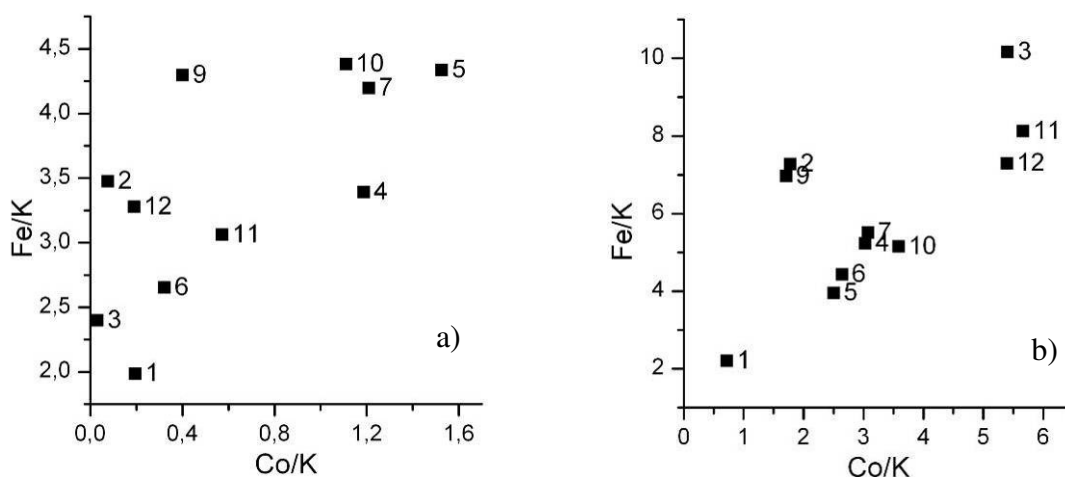


Fig. 3.9 – Gráfico com a razão entre as áreas dos picos dos óxidos de Fe/K e Co/K : a) Azul claro; b) Azul escuro.

As fontes de cobalto existentes na China são na sua maioria ricas em manganês, enquanto que as do Irão, região de onde o pigmento era importado, são normalmente pobres em Mn. Pensa-se que por volta de 1425 tenha sido trocado o uso de pigmento importado para um pigmento local ^[19,25,26,28,29,34].

Nos reinados do final da dinastia Ming (Zhengde – Wanli) verifica-se uma maior concentração de Fe e Mn ^[26,27], o que pode indicar o uso de dois tipos de cobalto, como foi observado em diversos estudos ^[19, 25-29, 34].

A dispersão de resultados observada dependerá também do número de amostras analisadas, em que a data de produção e a qualidade das amostras disponibilizadas é bastante variável. Sabe-se que as peças de exportação não são exclusivamente de Jingdzheng, mas também de outros centros de produção ^[28,29] inclusivamente com variações nas receitas de produção no mesmo local de produção. No grande centro de produção Jingdzheng existiam fornos oficiais muito regulamentados, mas também fornos para uso popular, que utilizavam matérias-primas e técnicas diferentes ^[26,34].

Esmaltes

As peças esmaltadas SCVP6, 7 e 8 apresentam um esmalte colorido aplicado sobre o vidro transparente, como foi observado ao MO. Através das análises de FRX foi possível determinar que estes vidrados são plúmbicos. A utilização de vidrados de chumbo prende-se com o facto de estas cores não poderem ser obtidas a altas temperaturas, como o azul, sendo por isso necessário o chumbo, como fundente, para baixar a temperatura ^[15,19].

A coloração verde deve-se à presença de cobre em vidro plúmbico. Este em coordenação baixa ou em matriz de chumbo (como é o caso) adquire uma coloração verde clara ^[15]. Notou-se que nos vidrados com cobre se verifica também a presença de zinco (Anexo VII - Espectro 1 e 2). Este poderá ter sido adicionado intencionalmente para obter

uma ligeira opacificação da cor ^[15] ou poderá estar associado à matéria-prima utilizada. Nas composições de esmaltes desta época, apresentadas por Kerr and Wood ^[19], não vem referenciada, no entanto, a presença de zinco nos esmaltes verdes ^[19].

O amarelo presente nos esmaltes da peça SCVP7 deve-se ao ferro em baixas concentrações. O ferro pode originar a cor vermelha, como é possível observar nas amostras SCVP7 e 8 (Anexo VII - Espectro 4 e 5) ou, em concentrações mais baixas, a cor amarela ^[15,19].

O preto ou castanho-escuro, utilizado para contornar os desenhos na peça SCVP7, provém de uma mistura de óxidos de Mn, Fe, Co e Cu (Anexo VII - Espectro 6). Tal como nos esmaltes verdes observa-se a presença de zinco, que, como foi referido anteriormente, pode ter sido adicionado intencionalmente para uma opacificação ou resultar da matéria-prima.

Nas peças *kinrande* (SCVP6 e 8) foi possível identificar que a decoração a dourado foi feita com ouro, como se pode ver no exemplo do espectro da peça SCVP8 (Fig. 3.10).

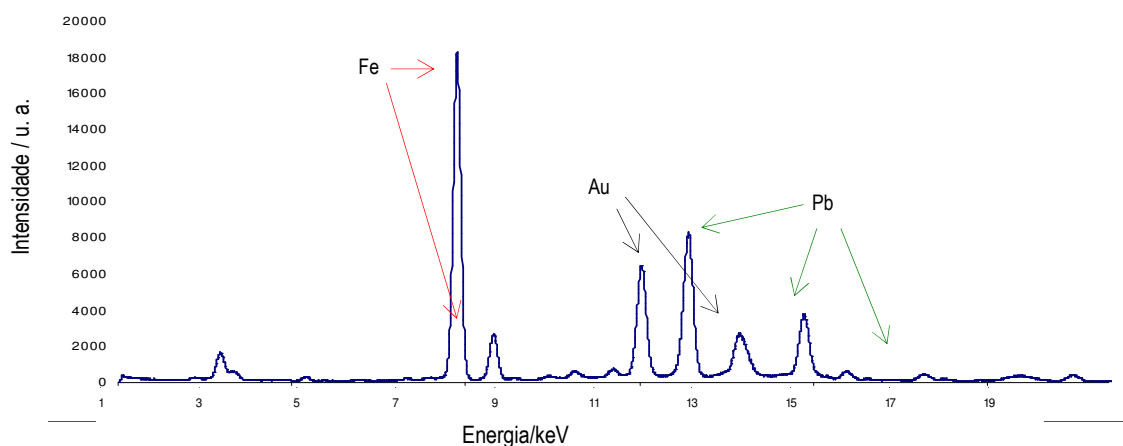


Fig. 3.10 - Espectro de FRX-DE (Energia/ keV e Intensidade em unidades arbitrárias) da peça SCVP8 na zona com decoração a dourado.

3.3 Análise mineralógica

3.3.1 Micro Difracção de raios X (μ -DRX)

Na análise do corpo cerâmico por difracção de raios-X verificou-se a presença de mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e quartzo- α (fig. 3.11). A mulite forma-se a partir de 1200 °C, sendo a sua presença indicativa de uma temperatura de cozimento superior a esta temperatura. Os resultados são os característicos de uma porcelana de pasta dura ^[16,35] e estão também em concordância com as fases cristalinas presentes em resultados de análises de outras porcelanas chinesas ^[15,16].

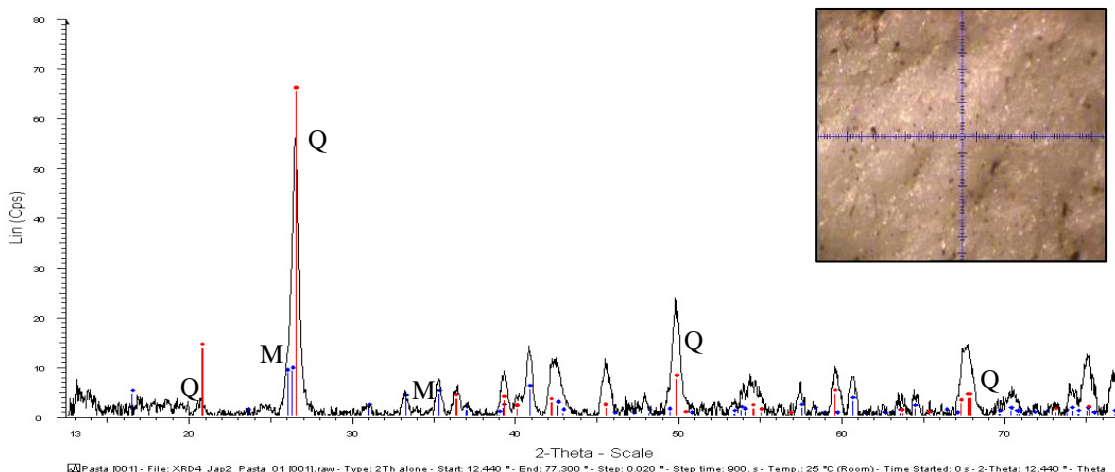


Fig. 3.3.1 - Diffractograma da peça SCVP11 (Contagens / 2θ) e fotográfica da zona analisada. No gráfico estão assinalados a vermelho os picos referentes ao quartzo (Q) e os picos da mulite a azul (M).

Foram também efectuadas análises à zona azul escura, revelando-se infrutíferas na detecção de fases cristalinas relacionadas com o pigmento azul; detectaram-se apenas as fases presentes no corpo cerâmico. Sendo o cobalto um agente colorante muito intenso, utilizado em baixas concentrações, pode a sua detecção por difracção de raios-X ser dificultada por uma eventual fase cristalina ser pouco representativa.

2.4.2 Microscopia Raman

Na análise por microscopia Raman identificaram-se alguns compostos presentes no vidro, nos esmaltes e o pigmento azul sob o vidro. A análise do esmalte vermelho (SCVP8) foi feita com o laser de 632,8 nm e a das restantes amostras com o laser de 532 nm.

No vidrado das peças analisadas identificaram-se as bandas características do quartzo- α (α -SiO₂) (460 e 194 cm⁻¹) [35-41] e da cristobalite (255 cm⁻¹) [35,38]. O espectro da peça SCVP2 apresenta de uma fase mais rica em cristobalite, se relacionarmos a intensidade dos picos de ambos os espectros (fig. 3.12a). Também são perceptíveis as bandas da anatase (144, 201, 397, 512 e 634 cm⁻¹) [38]. O espectro da peça SCVP6 foi feito com a objectiva 100x, apresentando tal como o anterior as bandas do quartzo e da cristobalite.

O pigmento azul foi analisado através do vidrado, tendo-se reconhecido a presença de compostos de cobalto (fig. 3.12b). O cobalto pode aparecer como pigmento azul sob diversas formas: como silicato (Co₂SiO₄), como aluminato de cobalto, a espinela CoAl₂O₄, ou como óxido [31,35,42]. Estudos anteriores identificaram o agente colorante azul da porcelana chinesa do período Wanli como o CoAl₂O₄ que apresenta na sua forma pura as bandas características a 203 e 512 cm⁻¹ [31,43]. Nas amostras analisadas foi possível identificar as bandas características na zona azul a 195, 280, 485, 506, 560 e 680 cm⁻¹ semelhantes às que foram identificadas em outros estudos como o aluminato de cobalto (CoAlO₄) [39-41].

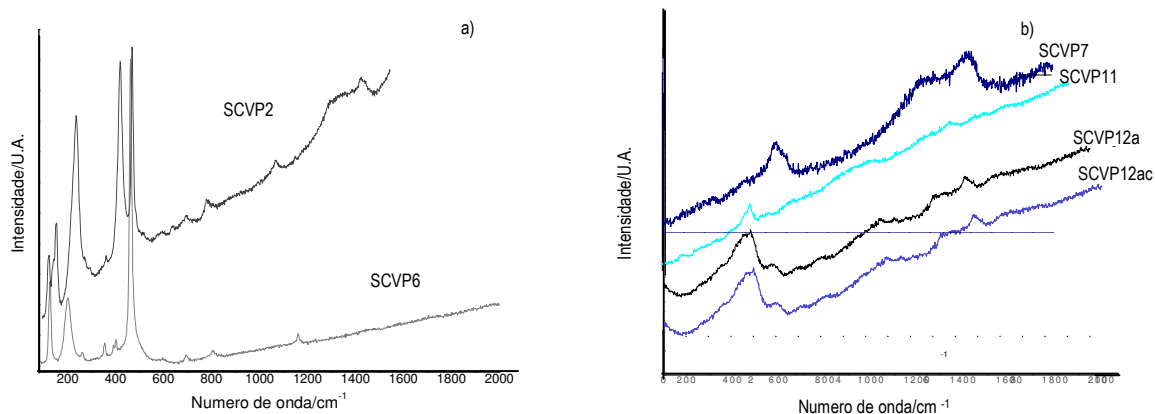


Fig. 3.12 – a) Espectro de μ -Raman ($\lambda = 532$ nm) da peça SCP2 (50x) e da peça SCVP6 (100x). b) Espectro de μ -Raman (50x, $\lambda = 532$ nm) da peças SCVP7 ,11 e 12.

Os esmaltes apresentam cores devido à presença de óxidos colorantes, sendo possível identificar a hematite (α -Fe₂O₃) no esmalte vermelho através das bandas característicos a aproximadamente 226, 292, 407 e 603 cm⁻¹ [35, 42], como se pode observar no espectro na Figura 3.13 a. Os esmaltes amarelos e verdes da peça SCVP7 não foram analisados devido a limitações da geometria da peça.

No vidrado plúmbico de cor verde, foi possível identificar o Cu como agente colorante. O cobre com coordenação IV dissolvido em vidrados plúmbicos, permite obter o verde [15]. Os picos do cobre aparecem aos 295 e 345 cm⁻¹ [35].

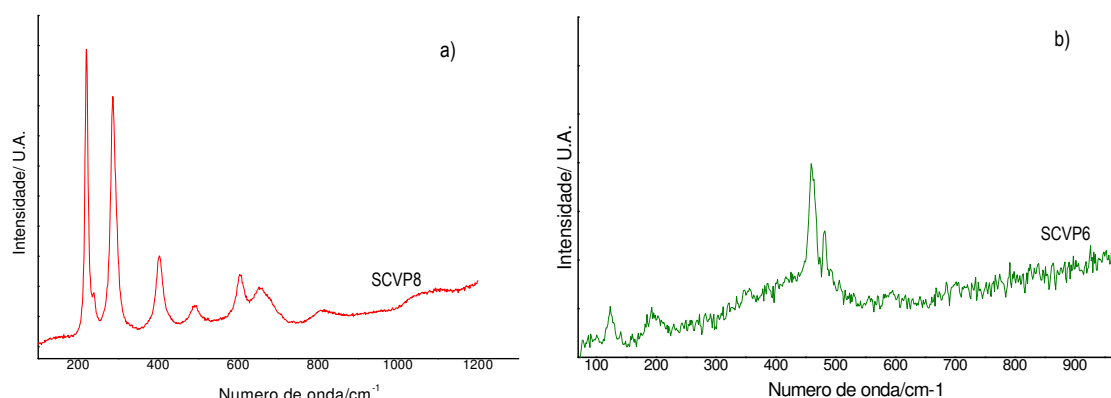


Fig. 3.13 – a) Espectro do esmalte vermelho da peça SCVP8. b) Espectro do esmalte verde da peça SCVP6

As cores, como os verdes e os azuis, que resultam da dissolução de óxidos numa matriz vítrea tornam-se por vezes difíceis de identificar. Sendo apenas identificada a matriz vítrea com uma distorção causada pela presença do óxido colorante ^[35].

Algumas das questões que seria interessante compreender como a cristalização nas zonas de azul muito concentrado, persistem. Não foi possível identificar zonas correspondentes a elevadas concentrações de ferro e manganês.

4. Conclusão

A análise por micro-FRX, mostrou que existe uma diferença na composição química dos pigmentos nos fragmentos analisados e ainda entre as tonalidades de azul analisadas. Os resultados obtidos permitem avançar as hipóteses de se tratar do uso de pigmentos de origens diferentes, e sendo utilizada uma mistura dos dois para obter um azul mais forte. No que concerne à possível origem japonesa das peças SCVP10 e 11 e apesar de se terem notado algumas diferenças, não foi possível chegar a uma conclusão, não existindo uma clara distinção entre as outras peças analisadas, podendo pois tratar-se apenas de peças de um centro de produção diferente. O número de publicações encontradas sobre caracterização de peças japonesas desta época é muito restrito, dificultando a comparação com os resultados aqui obtidos que seria importante para compreender a proveniência das peças exportadas para Portugal durante a dinastia Ming.

A grande quantidade de peças encontradas no Mosteiro de Santa Clara-a-Velha é representativa das peças exportadas que chegavam a Portugal nesta época e a sua caracterização aprofundada levaria a um melhor conhecimento da produção e das relações comerciais entre os dois países neste período histórico.

O exame dos esmaltes resultou na identificação dos óxidos colorantes presentes nas amostras, sendo o óxido de Fe utilizado para obter a cor vermelha e amarela, o óxido de Cu para o verde, e uma mistura dos dois óxidos com Mn e Co para a cor preta. Este tipo de cores não pode ser obtida a altas temperaturas tornando-se, por isso, necessário aplicar as cores como esmaltes, recorrendo a vidrados plúmbicos que fundem a temperaturas mais baixas. A natureza rica em chumbo dos vidrados foi identificada por FRX. Observou-se que o dourado das peças *kinrande* (SCVP6 e 8) foi conseguido com folha de ouro.

O padrão produzido para a análise das pastas apresenta uma concentração ligeiramente diferente daquela que tinha sido inicialmente calculada, como foi observado pela análise do vidro por FRX-DCO, não tendo sido possível neste momento determinar a composição das pastas.

Para uma distinção das peças mais eficaz seria necessário recorrer a métodos analíticos quantitativos com maior sensibilidade para os elementos presentes em menores concentrações como a espectrometria de raios X excitados por partículas ou a espectrometria de massa por plasma induzido acoplado. Na diferenciação de materiais com composições semelhantes, como é o caso destas porcelanas, a quantificação precisa para os elementos menores e vestígias, é essencial uma vez que essas variações resultam normalmente de diferenças nas matérias-primas envolvidas no seu fabrico.

As conclusões relativas a uma diferenciação das peças são também dificultadas pelo universo de peças analisadas, que era bastante limitado e variado. As características das

peças analisadas levam a que seja difícil concluir com alguma certeza qual o motivo das variações detectadas, podendo ser associadas à diferente datação, à existência de diversos centros de produção e a outras diferenças pontuais. Seria vantajoso recorrer a um universo de peças com mais exemplares de proveniência semelhante e dos mesmos períodos de fabrico.

Apesar de não ter sido feito um estudo exaustivo dos fragmentos de porcelana chinesa, procurou utilizar-se a instrumentação disponível e que se considerou apropriada para o seu estudo, sendo dada preferência a métodos de caracterização não destrutivos, com excepção do MEV-DE. A natureza heterogénea dos materiais cerâmicos e a sua complexidade, levam a que seja necessário recorrer a diversas formas de análise.

No decurso do trabalho foi possível, através do relacionamento dos dados obtidos pelos diversos métodos utilizados, caracterizar as porcelanas chinesas microestruturalmente (por microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento), microanaliticamente (por micro-espectrometria de fluorescência de raios-X, dispersão em energias) e mineralogicamente (por micro difracção de raios-X e microscopia Raman), contribuindo para o aprofundar do conhecimento dos primeiros contactos entre Portugal e o império da China no dealbar das trocas comerciais entre o Oriente e o continente Europeu.

5. Referencias bibliográficas

- [1] Antunes, M. S., Caminhos da Porcelana, *Caminhos da porcelana: Dinastia Ming e Qing*, Fundação Oriente, Lisboa (1998).
- [2] Medley, M. - *The Chinese Potter: a practical history of Chinese ceramics*, Phaidon, Londres (1999).
- [3] Lion-Goldsmith, D. - *Ming Porcelain*. Thames and Hudson, Londres (1978).
- [4] “Santa Clara-a-Velha”, <http://sta-clara-a-velha.ccg.pt/pt/arte/index.html> (Acedida em Janeiro 2006).
- [5] Santos, C. P., The Chinese Porcelain of Santa Clara-a-Velha, Coimbra: Fragments of a Collection. *Oriental Art* **XLIX** (3) (2003).
- [6] “Santa Clara-a-Velha”, http://www.ippar.pt/monumentos/conjunto_clara_a:velha.html (Acedida em Janeiro 2006).
- [7] Pinto Matos, M. A. – *Casa das Porcelanas: Cerâmica chinesa da casa-museu Dr. Anastácio Gonçalves*, Instituto Português dos Museus e Philip Wilson Publishers, Lisboa (1996).
- [8] Rinaldi, Maura – *Kraak Porcelain: A Moment in the History of Trade*. Bambo Publishing, Londres (1986).
- [9] Hayashiya, S., Hasebe, G., *Chinese Ceramics*, Tuttle, Toquio (1966) 83 [Traduzido por Pomeroy, C. A].
- [10] Wirgin, J., *Från Kina till Europa*, Östasiatiska Museets Utställning Katalog nr 53, Fäth & Hässler, Estocolmo (1998).
- [11] Mudge, J. M., *Chinese Export Porcelain in North American*, Pub. Clarkson N. Potter, (1986).
- [12] Oakley, V., Buys, S., *Conservation and Restoration of Ceramics*, Butterworth and Heinemann, Londres (2002).
- [13] Oakley, V., Jain, K. K., *Essentials in the Care and Conservation of Historical Ceramic Objects*. Archetype Publications, Londres (2002).
- [14] Westerville, O. H., “Ceramic Glossary”: The American Ceramic Society, Perkins, W. (Ed.) (1984).
- [15] Emiliani, G. P., Corbara, F., *Tecnologia Ceramica, Le materie prime* vol. 1. Guppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza (1999).
- [16] Bragança, S. R., Bergmann, C. P., Microestrutura e propriedades de porcelanas. *Cerâmica* **50** (2004) 291-299.
- [17] Leung, P.L.; Yang, B. - Thermoluminescence and X-ray diffraction studies on sliced ancient porcelain samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **155** (1999) 452-458.

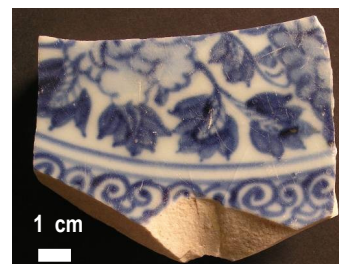
- [18] Wood, N., Chinese Glazes, their origins, chemistry and re-creation. A&C Black Publishers, London (2007).
- [19] Kerr R. and Wood, N., *Science and Civilisation in China*. 5 (Part XII) Ceramic technology, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [20] Bronk, H., Rohrs, S., Bjeoumikhov, A., Langhoff, N., Schmalz, J., Wedell, R., Gorny, H.-E., Herold, A., Waldschlager, U.B. ArtTAX - A new mobile spectrometer for energy dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects. *Analytical Bioanalytical Chemistry* **371** (3) (2001) 307-316.
- [21] Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F., Van Espen, P. Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): New developments. *X-Ray Spectrometry*, **23** (11) (1994) 278-285.
- [22] “Model S-5005 WinAxil X-Ray Analysis Software”, <http://www.canberra.com/be/Pdf/Cpbsp2m6-WinAxil.pdf> (acedido em Outubro 2008).
- [23] Currie, L., Limits of qualitative detection and quantitative determination, *Analytical Chemistry* **40** (3) (1968) 586-593.
- [24] Wu, J., Leung, P. L., Li, J. Z., Stokes, M. J., Li, M.T. W., EDXRF studies on blue and white Chinese Jindezhen porcelain samples from Yuan, Ming and Qing dynasties. *X-Ray Spectroscopy* **29** (2000) 239-244.
- [25] Yaocheng, C.. Sources of cobalt pigment used on Yuan blue and white porcelain wares. London, *Oriental Art* **60** (1) (Spring 1994) 14-19.
- [26] Yu, K. N. and Miao, J. M. Multivariate analysis of the Energy dispersive X-ray Fluorescence results from blue and white Chinese porcelains. *Archeometry* **40** (7) (1998) 331-339.
- [27] Cheng, H. S., Zhang, B., Zhu, D., Yang, F.J, Sun, X.M., Guo, M.S.. Some new results of PIXE study on Chinese ancient porcelain. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **240** (2005) 527-531.
- [28] Yu, K. N. and Miao J. M. Locating the Origins of Porcelains using Blue and White EDXRF. *Applied Radiation and Isotopes*. **48** (7) (1997) 959-963.
- [29] Yu, K. N. and Miao, J. M.. Retrospective Study of the Feasibility of Using EDXRF for the Attribution of Blue and White Porcelains. *X-Ray Spectrometry* **28** (1999) 19-23.
- [30] Wen, R, Wang, C. S., Mao, Z. W., Huang, Y. Y. and Pollard, A. M. The chemical composition of blue pigment on Chinese blue and white porcelain of the Yuan and Ming Dynasties (AD 1271–1644). *Archaeometry* **49** (1) (2007) 101-115.
- [31] Bouchard, M., Smith, D. C., Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A* **59** (2003) 2247-2266.

- [32] Gratuze, B., Soulier, I., Barrandon, J. N., and Foy, D., De L'Origine du cobalt. *Revue d'Archéométrie* **16** (1992) 97-108.
- [33] Gratuze, B. Soulier, I., Barrandon, J.-N., and Foy, D., The origin of cobalt blue pigment in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries, in *Trade and discovery: the scientific artefacts from post-medieval Europe and beyond* (eds. D.R. Hook e D.R.M. Gaimster), British Museum Press, London (1995)123-133.
- [34] Feng D. and Su, B. R. Further study of sources of the imported cobalt-blue pigment used on Jingdezhen porcelain from late 13 to early 15 centuries. *Science in China Séries E-Technological Sciences* **51** (3) (2008) 249 -259.
- [35]Colomban, P., Sagon, G., Faurel, X. – Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy* **32** (2001) 351-360.
- [36] Colomban, P., Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. *Applied Physics A* **79** (2004) 167-170.
- [37] Colomban, P., Tournie, A., Bellot-Gurlet, L., Raman identification of glassy silicates used on ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy* **37** (2006) 841-852.
- [38] Edwards, H G M; Chalmers, J M. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* **XXII** (2005).
- [39] Waal, D., Raman investigation of ceramics from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. *Journal of Raman Spectroscopy* **35** (2004) 646–649.
- [40] Kock, L. D., Waal, D., Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins, *Journal of Raman Spectroscopy* **38** (2007) 1480–1487.
- [41] Waal, D., Raman analysis of underglaze pigments on porcelain art. *Journal of Raman Spectroscopy* **38** (2007) 956–957.
- [42] Burgio, L., Clark, R. J. H., Library of FT-Raman spectra pf pigments, minerals, pigment media, varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A* **57** (2001) 1491-1521.
- [43] Bell, I. M., Clark, R. J. H., Gibbs, P. J.. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~1850 AD). *Spectrochimica Acta Part A* **53** (1997) 2159-2179.
- [44] Bartle, E. K. and Watling, R. J., Provenance determination of oriental porcelain using laser ablation-Inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Forensic Sciences* **52** (2) (2007) 341- 348.
- [45] Uda, M., Kanno, H., Mukoyama, T., Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japan). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150** (1999) 597-600.

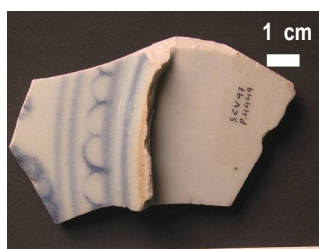
Anexo I – Descrição dos fragmentos

Os fragmentos estudados foram descritos de acordo com a terminologia utilizada na descrição de objectos cerâmicos. Será também apresentada uma descrição iconográfica presente na decoração dos objectos. Também são apresentadas as referências e motivações para a atribuição da datação das peças.

O conjunto de fragmentos estudado é todo em porcelana branca; há todavia uma variação na sua espessura, cor e homogeneidade. Quanto à tipologia da forma, pode afirmar-se, que todos os fragmentos, à excepção do SCVP8, devido à sua pequena dimensão, pertencem às chamadas formas abertas, mais especificamente a pratos ou taças.



SCVP1 – Frente e tardo.

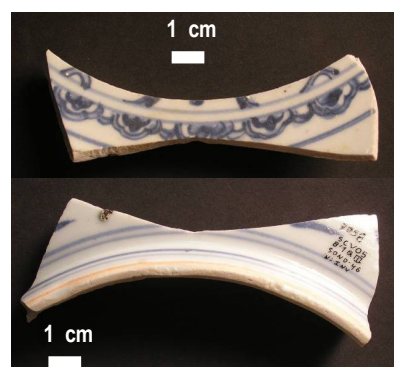


SCVP2 – Frente e tardo.

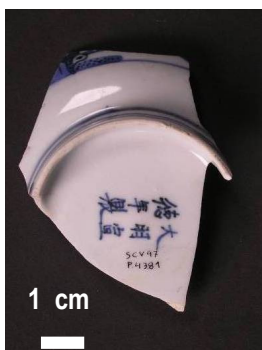
O fragmento SCVP2 (SCV97 P.4449) também pertence a um prato circular com pé, em porcelana branca e decorado a azul sob o vidro. O vidro é transparente e cobre inteiramente a peça, com excepção da parte inferior do pé.

O desenho do medalhão central é bem definido e detalhado apresentando várias tonalidades de azul, enquanto que a parte exterior apresenta um traço mais rápido e estilizado. O fragmento data possivelmente do início do século XVI.

O fragmento SCVP3 (SCV97 P.4449) também pertence a um prato circular com pé, em porcelana branca e decorado a azul sob o vidro. O vidro é transparente e cobre inteiramente a peça, com excepção da parte inferior do pé.



SCVP3 – Frente e tardo.



SCVP4 – Frente e tardo.

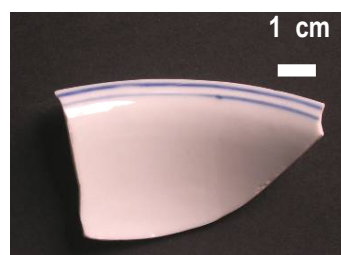
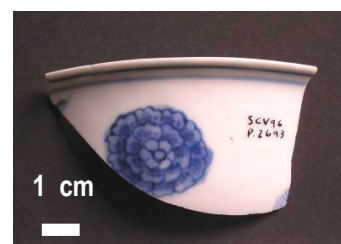
O fragmento corresponde a parte do medalhão central e início da caldeira. No medalhão central está representada uma peónia, sendo também visíveis partes de duas circunferências concêntricas que rodeiam o medalhão central.

O desenho é bastante grosseiro e a tonalidade do azul acinzentada e esbatida. Não parece haver variação na tonalidade de azul, apenas na concentração

do pigmento. Verificam-se também algumas inclusões que não foram vitrificadas durante a cozedura. Esta peça apresenta uma qualidade baixa, quer a nível da decoração, quer a nível da pasta.

O SCVP3 (SCV05 B'1QIISOND.46 P.7958) pertenceu a um prato circular em porcelana branca com pé trifacetado. O vidrado é transparente e cobre na totalidade a peça com excepção da extremidade do pé, onde se verificam, no seu limite, duas linhas alaranjadas. O fragmento é decorado a azul-cobalto sob o vidrado e apresenta uma tonalidade intensa, mas não muito viva.

No interior o medalhão central é delimitado por dois círculos concêntricos, rodeado por um friso de cabeças de *ruyi*.

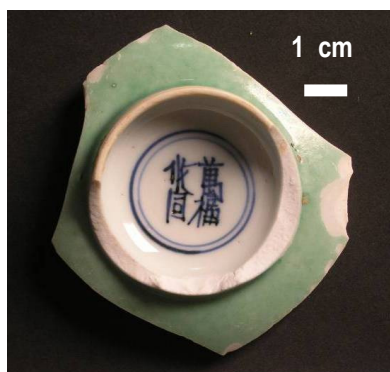


SCVP5 – Frente e tardo.

No exterior, o pé é decorado com dois círculos concêntricos tal como a zona de intersecção do pé com a caldeira. A restante decoração está incompleta e não permite uma leitura.

O fragmento SCVP4 (SCV97 P 4381/ PP00114) é parte de um prato fundo ou taça redondo com pé, em porcelana branca. O vidrado, fino e transparente, revestiria na totalidade a peça, à excepção da base do pé. É decorado a azul vivo sob o vidrado

Na caldeira está representada uma garça, com as pernas imersas em água, rodeada por uma paisagem com vegetação aquática, flores e folhas de lótus. No meio da vegetação, atrás da garça, parece estar representado outra ave. A cena é delimitada por uma circunferência. O pé é decorado, no exterior, por duas circunferências a azul.



SCVP6 – Frente e tardo.

A parte exterior parece ser decorada em algumas áreas, mas a parte visível não permite a interpretação do desenho. O desenho é bastante estilizado e apresenta um traço rápido, apresentando, no entanto, algum detalhe.

Na base apresenta a marca apócrifa de seis caracteres do reinado Xuande da Dinastia Ming ^[1, 2]. O objecto data possivelmente do reinado Jiajing.

O fragmento SCVP 5 (SCV96P.2693/PP00173) pertenceu a uma taça funda com pé em porcelana fina branca, decorada a azul vivo sob o vidrado. Apresenta paredes arredondadas que se projectam para o exterior junto ao bordo, formando um pequeno lábio. O vidrado é fino e transparente e cobre a peça, com excepção da base do pé. Esta peça data do reinado Jiajing; apresenta, no entanto, na base a marca apócrifa de seis caracteres de Chenghua ^[1,2].



SCVP8 – Frente e tardo.

A parte exterior é decorada com peónias e penas. Na zona do lábio é decorada, no interior e no exterior, com duas circunferências concêntricas

O fragmento SCVP 6 (SCV96 P. 2002/

PP00180) é uma taça arredondada, em porcelana branca, com pé. A decoração do interior e da base é a azul sob o vidrado. A caldeira apresenta um crisântemo com duas flores e é delimitada por duas circunferências concêntricas. A base apresenta uma marca a azul-cobalto sob o vidrado com duas circunferências concêntricas.

O vidrado transparente é fino e estende-se por toda peça até à base do pé. O exterior é revestido com um vidrado verde-claro (verde -maçã) e foi decorada a ouro. Este tipo de peças destinava principalmente ao mercado japonês e denominam-se *Kinrande*, que significa brocado de ouro ^[3].

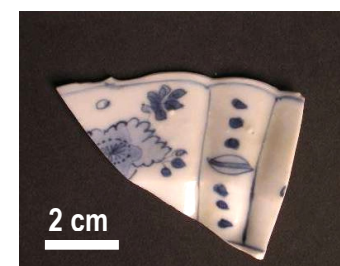
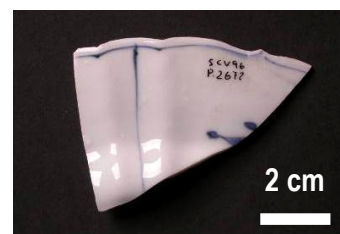
O fragmento SCVP 7 (SCV9..P396/PP00134) é a base de uma taça arredondada com pé, em porcelana branca. O vidrado transparente é fino cobrindo na totalidade o objecto com excepção da base do pé.

A decoração no interior é a azul sob o vidrado e, no exterior, com esmaltes policromos: verde, amarelo, vermelho e preto. A caldeira apresenta um crisântemo envolto em enrolamentos florais, que é delimitada por duas circunferências concêntricas. A base apresenta uma marca a azul-cobalto sob o vidrado.

O pé é delimitado por dois círculos concêntricos a vermelho de ferro em torno das quais se encontram folhas dispostas radialmente a esmaltes verde e amarelo alternadamente delimitadas a preto. Em redor das folhas encontra-se ainda outra circunferência a vermelho.



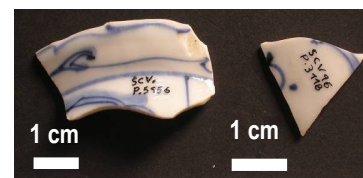
SCVP7 – Frente e tardo.



SCVP9 interior e exterior.

Este tipo de peça data do final do Reinado Jiajing, mais especificamente entre 1550-60 ^[4]. Esta identificação foi feita de acordo com a catalogação de uma peça encontrada em contexto arqueológico no México, como referenciado por Mudge, J. M. em *Chinese Export Porcelain in North American* ^[5].

Não é possível determinar ao certo a que tipo de peça pertencia o fragmento SCVP8 (SCV97 P 6112 /PP00334). É um pequeno fragmento de porcelana branca fina coberto com vidrado transparente. A parte exterior é coberta por um vidrado vermelho e decorada a ouro.



Pode-se possivelmente identificar um morcego, devido às pequenas dimensões da peça e a estilização do desenho, não pode ser identificado com toda a certeza. Este tipo de decoração, característica do período Jiajing, denomina-se *Kinrande* ^[1,5].



SCVP10 interior e exterior.

Fragmento SCVP9 (SCV96P.2672/PP00245) pertence a um conjunto de vários fragmentos de um prato em porcelana branca, decorada a azul sob o vidrado. O vidrado é fino e transparente e cobre na totalidade a peça com exceção da base do pé.

Os fragmentos existentes pertencem à aba e caldeira. A aba seria levantada com o bordo recortado em forma de chavetas intercaladas por lóbulos. Sobre cada lóbulo está representada, alternadamente, uma flor.

A caldeira e a aba são tratadas como uma unidade, seguindo o esquema das *Kraakporselein* tipo V, segundo a classificação Rinaldi M. ^[6]. A aba está dividida em painéis separados por traços azuis,



decorados alternadamente e sucessivamente, ramos de flores e um painel com uma fileira de contas denominada muitas vezes como pendente, esta pode também ser interpretada como uma fileira de caroços frutos.

Segundo da tipologia pode-se datar a peça aproximadamente entre 1575 a 1615, pertencendo ao reinado Wanli ^[6].

SCVP10 (SCV P.5956 e SCV96 P.3118/PP00023) faz parte de um conjunto de fragmentos de uma taça com pé, cuja forma é denominada *Klapmutsen*. Esta caracteriza-se por ser funda, circular, com aba larga, recortada e levantada. A decoração é a azul sob o vidrado. O vidrado é fino e transparente e cobre na totalidade a peça com exceção da base do pé.



SCVP11 – Frente e tardoz.

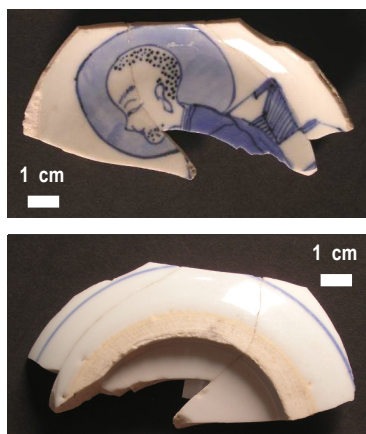
No medalhão central está representado uma ave sobre um rochedo, rodeado por vegetação.

No interior na caldeira está representado parte de um medalhão oval polilobado com um ramo de pessegueiro, encimado por uma máscara *taotie*, também chamada máscara de monstro, associada aos sacrifícios sangrentos ^[2].

Segundo a classificação de Rinaldi M. esta peça insere-se no grupo *Klapmutsen* tipo V, datado entre no período entre 1610-1620 [6].

Os fragmentos SCVP11 (SCV97 P.(3964,6204,6245) / PP00272) pertencem uma taça sem pé em porcelana branca rosada decorada a azul-cobalto sob o vidrado. O vidrado é fino e transparente e cobre a peça na totalidade com excepção da parte onde esta assenta. O fundo é recuado em relação à base.

A cena representa um monge Taoista à porta de um templo. O monge de vestes volumosas encontra-se em primeiro plano e segura com a mão esquerda um ceptro. No plano seguinte encontra-se uma escada que vai dar a um portão e a um recinto murado, o qual dá passagem para um templo ou uma casa. Os puxadores da porta do templo são em forma de flor de ameixeira. Na parte de trás aparece um pessegueiro com pêssegos e uma nuvem.



SCVP12 – Frente e tardo.

SCVP12 (SCVPP00279) é um conjunto de três fragmentos de uma taça sem pé, em porcelana branca rosada. O vidrado é fino e transparente e cobre na totalidade a peça com excepção da base do pé. O fragmento é decorado a azul-cobalto vivo sob o vidrado.

Na caldeira está representado um monge, possivelmente budista, com o cabelo e barba rapada, representação pouco comum na iconografia chinesa. Em torno da cabeça apresenta uma auréola.

Referencias bibliográficas

- [1] Lion-Goldsmith, D. - *Ming Porcelain*. Thames and Hudson, Londres (1978).
- [2] Pinto Matos, M. A. – *Casa das Porcelanas, Cerâmica chinesa da casa-museu Dr. Anastácio Gonçalves*, Instituto Português dos Museus e Philip Wilson Publishers, Lisboa (1996).
- [3] Hayashiya, S., Hasebe, G., *Chinese Ceramics*, Tuttle, Toquio (1966) 83 [Traduzido por Pomeroy, C. A].
- [4] Wirgin, J., *Från Kina till Europa*, Östasiatiska Museets Utställning Katalog nr 53, Fäth & Hässler, Estocolmo (1998).
- [5] Mudge, J. M., *Chinese Export Porcelain in North American*, Pub. Clarkson N. Potter, (1986).
- [6] Rinaldi, Maura – *Kraak Porcelain: A Moment in the History of Trade*. Bambo Publishing, Londres (1986).

Anexo II – Procedimento da montagem de amostras em resina

A montagem das amostras em resina foi realizada no Departamento de Conservação e Restauro da Universidade Nova.

- **Material:**

- Moldes com 2,5 cm de diâmetro
- Pasta de fixação Technovit®
- Resina fotopolimerizável Technovit®
- Verniz fotopolimerizável Technovit®
- Lâmpadas UV
- Polidora
- Lixas Micromesh®

- **Procedimento:**

1. Colocar as amostras na posição correcta com pasta de fixação na base do molde e curar 1 minutos.
2. Verter a resina até cobrir as amostras e curar, com radiação UV, durante 20 minutos.
3. Colocar papel com a chave de identificação das amostras.
4. Verter o verniz; retirar o ar com espátula e curar durante 15 minutos.
5. Polir com lixas de várias granulações.

Anexo III – Tabela com composição dos Padrões e do vidro referência

Tabela com a composição dos padrões utilizados neste trabalho: Corning Museum of Glass (CMOG) B e D, Society of Glass Technology (SGT) 5 e 7 e do vidro referência.

% m/m	CMOGB	CMOGD	SGT5	SGT7	Vidro referência
Na ₂ O	17,0	1,20	15,65	13,90	2,3
CaO	8,56	14,8	6,55	11,03	2
K ₂ O	1,00	11,3	0,42	0,43	3
MgO	1,03	3,94	2,75	0,14	-
Al ₂ O ₃	4,36	5,30	1,12	1,50	17
Fe ₂ O ₃	0,34	0,52	0,043	0,044	1
TiO ₂	0,089	0,38	0,034	0,042	0,1
Sb ₂ O ₅	0,46	0,97	-	-	-
MnO	0,25	0,55	-	-	0,1
CuO	2,66	0,38	-	-	-
CoO	0,046	0,023	-	-	-
SnO ₂	0,04	0,10	-	-	-
Ag ₂ O	-	-	-	-	-
PbO	0,61	0,48	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,036	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-
NiO	0,099	-	-	-	-
ZnO	0,19	0,10	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-
As ₂ O ₅	-	-	-	-	-
BaO	0,12	0,51	-	-	0,5
SrO	0,019	0,057	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,82	3,93	-	-	-
SO ₃			0,21	0,19	-
SiO ₂			72,74	72,64	74

Anexo IV – Preparação do vidro referência

Preparação do vidro referência para ser utilizado como padrão das pastas.

- **Material**
 - Copo
 - Espátula
 - Balança
 - Almofariz de ágata
 - Cadinho

 - Na_2CO_3 (Panread)
 - Al_2O_3 (Merk)
 - SiO_2 (Flulea)
 - K_2CO_3 (Panread)
 - CaCO_3 (Panread)
 - TiO_2
 - MnO_2 (Panread)
 - Fe_2O_3 (Aldrich)
 - BaO
- **Procedimento:**
 - Pesou-se os reagentes na balança
 - Homogeneizou-se os reagentes no almofariz
 - Colocou-se num cadinho de Pt.
 - Colocou-se dentro do forno durante 19 horas a 1500°C
 - Aguardou-se o arrefecimento fora do forno e retirou-se do cadinho

Anexo V – Tabela com o resultado da análise por FRX-DCO do vidro referência

A análise semiquantitativa, pelo método “standardless”, foi efectuada num espectrómetro de fluorescência de raios X com dispersão em comprimentos de onda, PANalytical AXIOS 4.0KW. Na Tabela é apresentado o resultado da análise e a composição estimada pelo cálculo estequiométrico (com base nas matérias primas utilizadas na sua produção).

Tabela 1 – Composição em óxidos do vidro produzido resultantes da análise e da composição estimada.

Óxido	Composição % (m/m)	Composição estimada% (m/m)
Na ₂ O	2	2,3
CaO	3	2
K ₂ O	2	3
Al ₂ O ₃	14	17
Fe ₂ O ₃	1	1
TiO ₂	1	0,1
MnO	0,3	0,1
CuO	0,01	-
ZrO ₂	0,004	-
BaO	0,3	0,5
Cl	0,08	-
P ₂ O ₅	1	-
SiO ₂	67	74

Nota: Composição estimada – Calculada pela quantidade de matérias-primas utilizadas na confecção do vidro referência.

Anexo VI – Tabela composição do vidrados e do pigmento azul

Tabela com média (\bar{x}) das concentrações (%) dos vidrados (vd) e do pigmento azul (claro (a), escuro (ac)).

Fragmento	Al_2O_3 %	As_2O_5 %	CaO %	CuO %	Fe_2O_3 %	GaO %	K_2O %	MnO %	NiO %	Rb_2O %	SiO_2 %	SrO %	TiO_2 %	ZnO %
SCVP 1 vd	\bar{x}	9,33	3,45	0,004	0,60	0,01	4,67	0,05	0,05	0,03	70,67	0,01	0,02	0,01
	σ	0,58	0,29	0,001	0,04	0,002	0,21	0,002	0,02	0,002	0,58	0,001	0,002	0,001
SCVP 1a	\bar{x}	9,00	3,95	0,04	0,71	0,01	4,60	0,19	0,10	0,03	70,00	0,01	0,03	0,01
	σ	1,00	0,56	0,02	0,05	0,0004	0,17	0,07	0,04	0,001	0,000	0,001	0,01	0,001
SCVP 1ac	\bar{x}	9,33	3,25	0,21	0,62	0,01	4,57	1,230	0,13	0,03	69,00	0,01	0,03	0,01
	σ	0,58	0,14	0,06	0,07	0,002	0,15	0,40	0,03	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
SCVP 2 vd	\bar{x}	8,67	12,00		1,02	0,01	3,07	0,06	0,02	0,01	75,33	0,015	0,041	0,01
	σ	0,58	1,00		0,23	0,001	0,12	0,003	0,004	0,001	1,15	0,001	0,002	0,001
SCVP 2a	\bar{x}	8,00	11,67	0,05	1,07	0,01	3,00	0,26	0,05	0,01	72,33	0,01	0,04	0,01
	σ	0,00	0,58	0,04	0,29	0,001	0,17	0,24	0,02	0,001	3,79	0,001	0,003	0,001
SCVP 2ac	\bar{x}	8,33	10,03	0,43	1,77	0,01	3,20	2,51	0,10	0,01	71,00	0,01	0,04	0,01
	σ	1,15	0,95	0,07	0,42	0,00	0,10	0,48	0,01	0,00	2,95	0,00	0,01	0,0
SCVP 3 vd	\bar{x}	9,33	6,46		0,76	0,01	4,93	0,06	0,01	0,02	68,00	0,012	0,026	0,01
	σ	0,58	0,18		0,03	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	1,00	0,001	0,003	0,0
SCVP 3a	\bar{x}	9,00	6,20	0,01	0,73	0,01	4,70	0,11	0,04	0,02	67,33	0,01	0,03	0,01
	σ	0,00	0,71	0,00	0,07	0,00	0,36	0,05	0,01	0,00	1,53	0,00	0,00	0,0

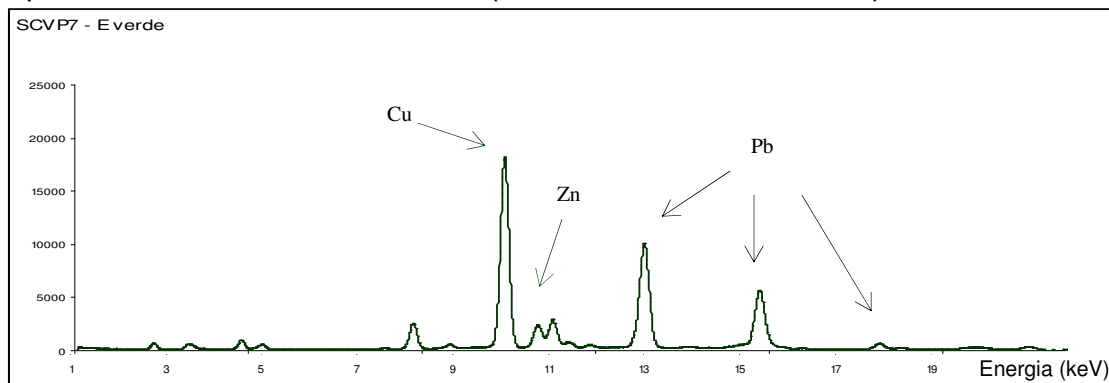
Fragmento		Al ₂ O ₃	As ₂ O ₅	CaO	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	GaO	K ₂ O	MnO	NiO	Rb ₂ O	SiO ₂	StrO	TiO ₂	ZnO
SCVP 3 ac	\bar{x}	12,00	0,02	7,03	0,72	0,01	1,63	0,01	4,07	5,67	0,24	0,02	60,00	0,01	0,04	0,01
	σ	2,65	0,02	1,73	0,66	0,00	0,85	0,00	0,76	4,69	0,06	0,00	5,57	0,00	0,01	0,0
SCVP 4 ad	\bar{x}	7,00	0,01	5,20		0,01	1,00	0,01	4,60	0,09	0,01	0,02	73,00	0,006	0,023	0,01
	σ	0,00	0,00	0,42		0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	7,07	0,002	0,005	0,0
SCVP 4 a	\bar{x}	7,00	0,02	3,60	0,27	0,01	1,07	0,01	4,37	0,60	0,04	0,02	73,33	0,01	0,03	0,01
	σ	0,00	0,01	0,36	0,03	0,00	0,06	0,00	0,40	0,89	0,04	0,00	5,77	0,00	0,00	0,0
SCVP 4 ac	\bar{x}	8,00	0,02	2,93	1,13	0,00	1,77	0,01	5,10	4,66	0,15	0,02	70,00	0,01	0,06	0,02
	σ	1,00	0,01	0,29	0,68	0,00	0,55	0,00	0,17	2,46	0,04	0,00	10,00	0,01	0,02	0,0
SCVP 5 ad	\bar{x}	10,00		4,43		0,00	1,04	0,01	4,29	0,06	0,01	0,03	76,33	0,009	0,046	0,01
	σ	1,00		0,57		0,00	0,09	0,00	0,23	0,02	0,00	0,00	4,73	0,001	0,007	0,0
SCVP 5 a	\bar{x}	11,00		2,87	0,32	0,00	1,07	0,01	3,96	1,83	0,09	0,03	71,67	0,01	0,04	0,01
	σ	1,00		0,55	0,21	0,00	0,14	0,00	0,27	1,11	0,05	0,00	9,79	0,00	0,00	0,0
SCVP 5 ac	\bar{x}	11,67		2,50	0,71	0,01	1,90	0,01	4,01	3,96	0,16	0,03	72,00	0,01	0,03	0,01
	σ	0,58		0,26	0,14	0,00	0,46	0,00	0,51	0,79	0,03	0,00	7,00	0,00	0,00	0,0
SCVP 6 ad	\bar{x}	9,00	0,00	6,63		0,02	1,11	0,01	5,03	0,11	0,01	0,02	66,67	0,006	0,026	0,01
	σ	1,00	0,01	1,30		0,03	0,24	0,00	0,42	0,02	0,00	0,00	2,52	0,001	0,002	0,0
SCVP 6 a	\bar{x}	9,33	0,01	6,00	0,14	0,01	1,09	0,01	5,17	0,16	0,04	0,02	68,00	0,01	0,03	0,00
	σ	0,58	0,00	0,70	0,11	0,00	0,14	0,00	0,12	0,05	0,00	0,00	1,73	0,00	0,00	0,0
SCVP 6 ac	\bar{x}	9,67	0,01	3,50	0,67	0,00	1,86	0,01	6,23	2,76	0,17	0,02	68,67	0,01	0,06	0,01
	σ	0,58	0,00	0,35	0,16	0,00	0,15	0,00	0,45	0,35	0,01	0,00	4,62	0,00	0,00	0,0

Fragmento	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₅	CaO	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	GaO	K ₂ O	MnO	NiO	Rb ₂ O	SiO ₂	SrO	TiO ₂	ZnO
SCVP 7 wd	\bar{x}		7,30		0,01	1,27	0,01	4,63	0,10	0,03	0,02	73,00	0,009	0,032	0,01
	σ		0,53		0,00	0,12	0,00	0,42	0,02	0,00	0,00	4,36	0,001	0,004	0,0
SCVP 7 a	\bar{x}	0,03	5,40	0,32	0,01	1,27	0,01	4,33	1,49	0,03	0,02	70,00	0,01	0,03	0,01
	σ	0,01	0,44	0,03	0,00	0,05	0,00	0,21	0,21	0,01	0,00	1,00	0,00	0,01	0,0
SCVP 7 ac	\bar{x}	0,16	3,47	0,61	0,01	1,47	0,01	4,67	3,37	0,21	0,02	70,00	0,01	0,04	0,01
	σ	0,06	1,21	0,14	0,00	0,57	0,00	0,78	1,52	0,16	0,01	6,08	0,00	0,02	0,0
SCVP 9 wd	\bar{x}		5,85		0,01	1,14	0,01	3,43	0,12	0,01	0,04	76,37	0,005	0,026	0,02
	σ		1,43		0,00	0,22	0,00	0,55	0,02	0,00	0,01	7,24	0,001	0,003	0,0
SCVP 9 a	\bar{x}	0,02	6,24	0,26	0,01	1,40	0,01	3,84	1,37	0,02	0,04	79,73	0,01	0,03	0,02
	σ	0,02	0,46	0,16	0,00	0,17	0,00	0,05	0,82	0,01	0,00	0,70	0,00	0,01	0,0
SCVP 9 ac	\bar{x}	0,10	4,06	0,56	0,01	1,55	0,01	3,29	3,30	0,04	0,04	70,20	0,01	0,03	0,02
	σ	0,03	0,65	0,05	0,00	0,24	0,00	0,54	0,56	0,00	0,01	7,75	0,00	0,01	0,0
SCVP 10 wd	\bar{x}	0,01	5,70		0,01	0,90	0,01	4,71	0,06	0,01	0,03	77,67	0,006	0,032	0,02
	σ	0,00	0,75		0,00	0,13	0,00	0,23	0,04	0,00	0,00	0,58	0,001	0,009	0,0
SCVP 10 a	\bar{x}	0,01	4,23	0,15	0,01	0,95	0,01	3,73	0,61	0,05	0,03	72,00	0,01	0,03	0,01
	σ	0,01	2,05	0,02	0,00	0,03	0,00	0,72	0,42	0,03	0,00	4,36	0,00	0,01	0,0
SCVP 10 ac	\bar{x}	0,01	2,13	0,61	0,01	1,56	0,01	3,36	3,92	0,17	0,03	68,00	0,01	0,05	0,01
	σ	0,00	0,85	0,33	0,00	0,57	0,00	0,42	1,68	0,04	0,01	8,54	0,00	0,03	0,0
SCVP 11 wd	\bar{x}	0,01	5,70		0,01	0,90	0,01	4,71	0,09	0,01	0,03	77,67	0,006	0,032	0,02
	σ	0,00	0,75		0,00	0,13	0,00	0,23	0,01	0,00	0,00	0,58	0,001	0,009	0,0

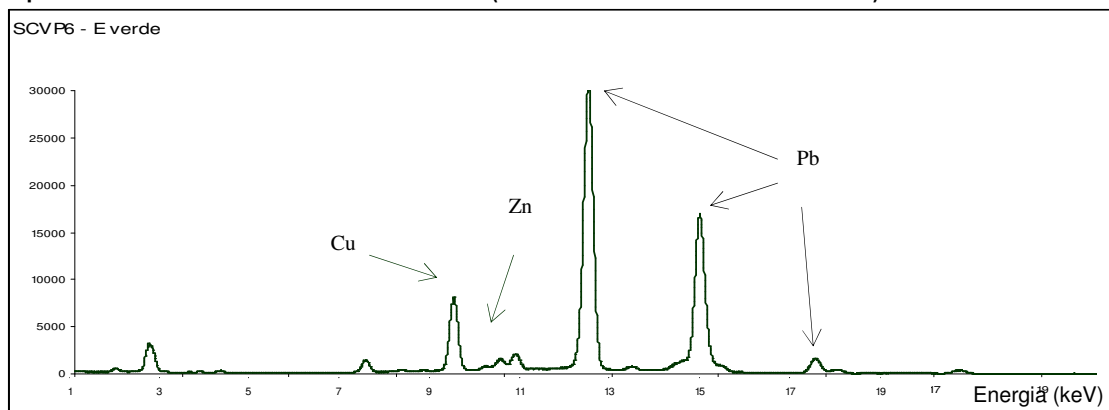
Fragmento		Al ₂ O ₃	As ₂ O ₅	CaO	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	GaO	K ₂ O	MnO	NiO	Rb ₂ O	SiO ₂	SrO	TiO ₂	ZnO
SCVP 11 a	\bar{x}	10,33	0,02	1,60	0,15	0,01	0,92	0,01	4,97	0,13	0,02	0,02	74,67	0,01	0,03	0,01
	σ	1,53	0,01	1,40	0,02	0,00	0,13	0,00	0,34	0,01	0,01	0,00	3,21	0,00	0,00	0,0
SCVP 11 ac	\bar{x}	11,67	0,12	4,17	0,82	0,01	1,34	0,01	4,61	4,49	0,21	0,03	64,33	0,01	0,13	0,02
	σ	2,52	0,05	0,67	0,91	0,00	1,23	0,00	0,64	3,57	0,13	0,00	10,26	0,00	0,17	0,0
SCVP 12 ad	\bar{x}	9,33		7,97		0,01	0,83	0,01	3,62	0,07	0,01	0,02	71,67	0,003	0,040	0,01
	σ	1,53		1,07		0,00	0,13	#DIV/0!	0,25	0,01	0,00	0,00	2,89	0,001	0,004	0,0
SCVP 12 a	\bar{x}	9,67		7,07	0,10	0,01	0,97	0,01	3,73	0,71	0,04	0,02	71,00	0,01	0,05	0,01
	σ	1,15		0,06	0,07	0,00	0,16	-	0,24	0,61	0,03	0,00	3,46	0,00	0,01	0,0
SCVP 12 ac	\bar{x}	12,00	0,02	6,97	1,40	0,00	2,16	0,01	3,26	7,10	0,17	0,02	63,67	0,01	0,06	0,02
	σ	0,00	0,01	0,81	0,01	0,00	0,18	0,01	0,54	0,28	0,01	0,00	4,04	0,00	0,01	0,0

Anexo VII – Espectros de μ -FRX-DE dos esmaltes

Espectro 1 – Esmalte verde da amostra SCVP7 (Intensidade em unidades arbitrárias)



Espectro 2 – Esmalte verde da amostra SCVP6 (Intensidade em unidades arbitrárias)



Espectro 3 – Esmalte amarelo da amostra SCVP7 (Intensidade em unidades arbitrárias)

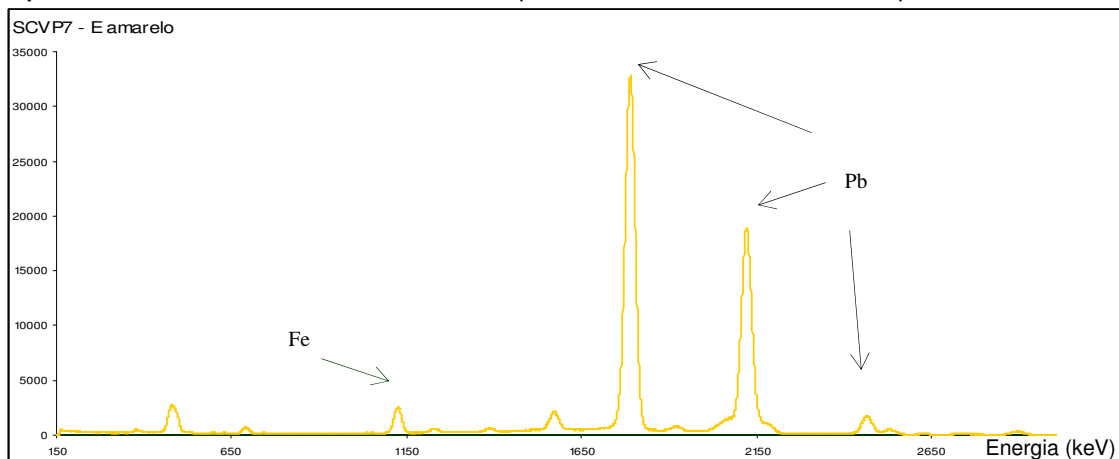
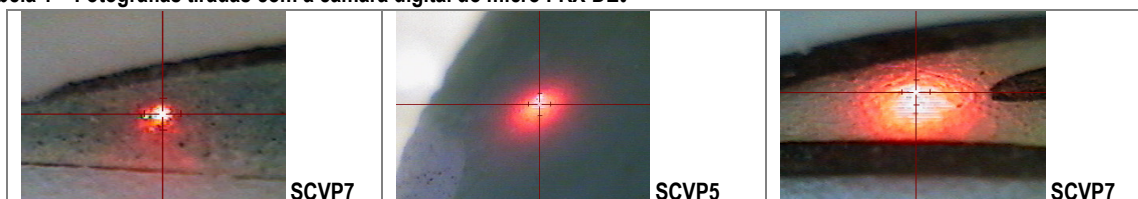
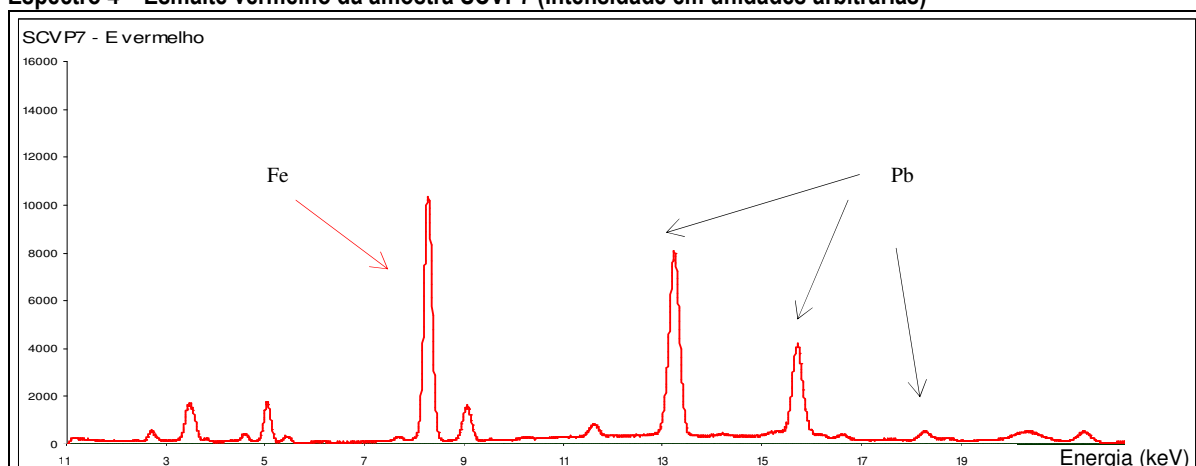


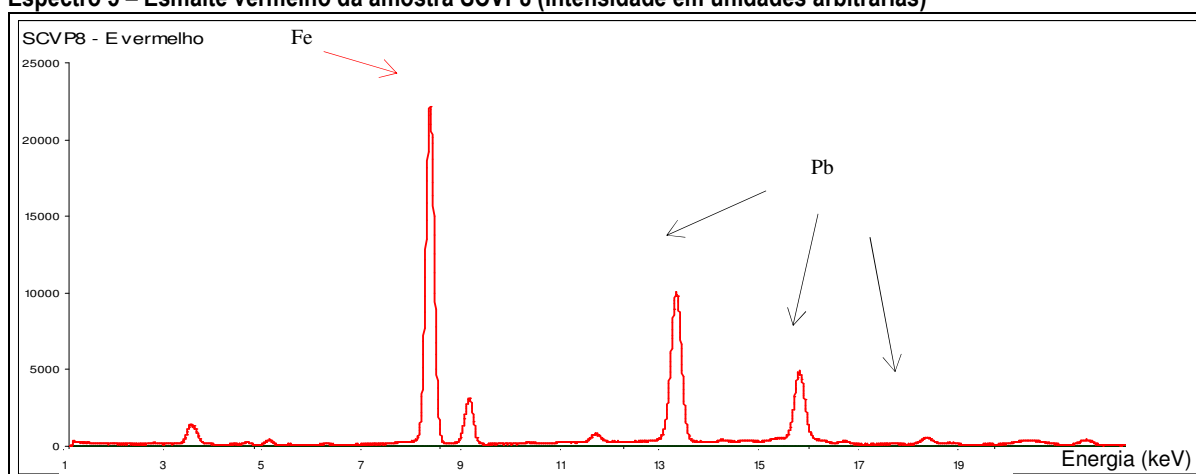
Tabela 1 – Fotografias tiradas com a câmara digital do micro FRX-DE.



Espectro 4 – Esmalte vermelho da amostra SCVP7 (Intensidade em unidades arbitrárias)



Espectro 5 – Esmalte vermelho da amostra SCVP8 (Intensidade em unidades arbitrárias)



Espectro 6 – Esmalte preto da amostra SCVP7 (Intensidade em unidades arbitrárias)

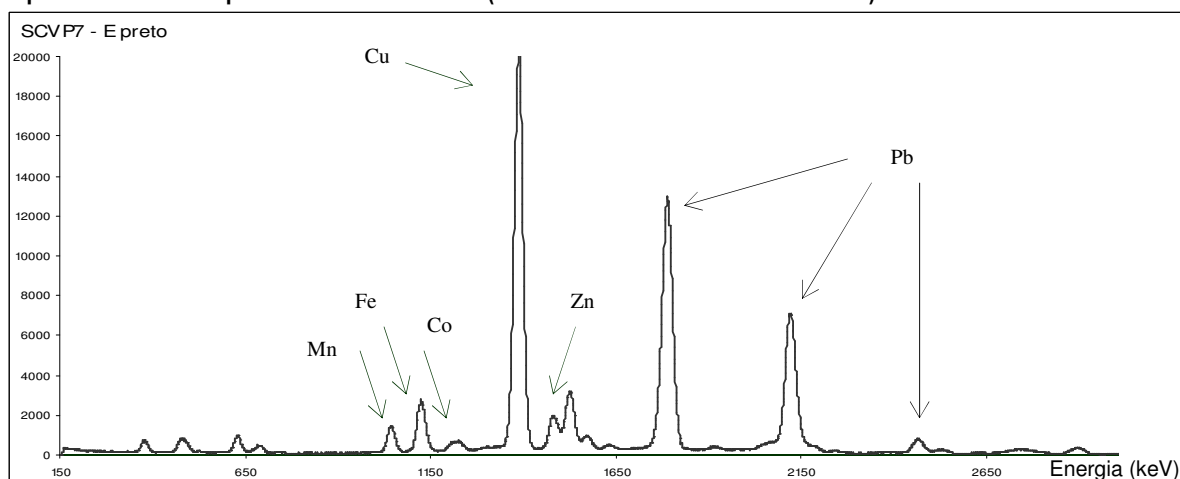


Tabela 2 – Fotografias tiradas com a câmara digital do micro XRF.

